
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GISELI MARIA MOREIRA

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS E PÓSITRONS POR MOLÉCULAS: ESPALHAMENTO
ELÁSTICO, ACOPLAMENTO MULTICANAL E MICROSSOLVATAÇÃO

CURITIBA

2020

GISELI MARIA MOREIRA

ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS E PÓSITRONS POR MOLÉCULAS: ESPALHAMENTO
ELÁSTICO, ACOPLAMENTO MULTICANAL E MICROSSOLVATAÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Física do Setor de Ciências Exatas da Univer-
sidade Federal do Paraná como requisito parcial
para a obtenção do título de Doutora em Física .

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bet-
tega

Coorientadora: Profa. Dra. Romarly Fernandes da
Costa

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

- M838e Moreira, Giseli Maria
 Espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas: espalhamento
 elástico, acoplamento multicanal e microssolvatação [recurso
 eletrônico] / Giseli Maria Moreira – Curitiba, 2020.
- Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
 Pós-Graduação em Física.
 Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega
 Coorientadora: Profa. Dra. Romarly Fernandes da Costa
1. Pósitrons. 2. Espalhamento (Física). 3. Moléculas. I. Universidade
 Federal do Paraná. II. Bettega, Márcio Henrique Franco. III. Costa,
 Romarly Fernandes da. IV. Título.

CDD: 539.758

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **GISELI MARIA MOREIRA** intitulada: **"Espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas: espalhamento elástico, acomplamento multicanal e microssolvatação"**, sob orientação do Prof. Dr. MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 17 de Fevereiro de 2020.



MARCIO HENRIQUE FRANCO BETTEGA

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



MARCO AURELIO PINHEIRO LIMA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)



JAYR DE AMORIM FILHO

Avaliador Externo (INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AERONÁUTICA)



RODRIGO JOSÉ OCCHKOSKI MOSSANEK

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedicado à minha Mãe...

You are my sunshine, my only sunshine.

Agradecimentos

*"Todos os dias é um vai-e-vem
A vida se repete na estação
Tem gente que chega pra ficar
Tem gente que vai pra nunca mais
Tem gente que vem e quer voltar
Tem gente que vai e quer ficar
Tem gente que veio só olhar
Tem gente a sorrir e a chorar
E assim, chegar e partir"*

(ENCONTROS E DESPEDIDAS; Milton Nascimento e Fernando Brant)

A Deus.

Ao meu orientador, Professor Dr. Márcio Henrique Franco Bettega, por quem tenho total admiração e respeito. Em 2012 arriscou a me orientar na IC, mesmo depois de não ter me saído muito bem na primeira prova de Mecânica Clássica II. Lá se foram quase 7 anos de orientação, nesse tempo ouvi algumas vezes a frase “tem algo errado” e, embora às vezes não concordasse, quase sempre descobria que o senhor tinha razão. Obrigada por tudo que me ensinou e por toda a sua paciência, principalmente por entender os meus momentos de desespero sempre antes das apresentações. Saiba que eu sou grata por SEMPRE ter sido um orientador presente! O senhor, Professor Bettega, é um grande exemplo de seriedade, ética e perseverança.

A minha coorientadora, Professora Dra. Romarly Fernandes da Costa, por ser essa pessoa inspiradora. Mesmo estando a alguns quilômetros de distância, parecia estar pertinho a cada reunião no Skype. Obrigada por sua dedicação para comigo e por me ensinar a ser forte.

Aos meus pais, Sandra e Paulo, e ao meu irmão Paulinho. JAMAIS teria chego até aqui sem o constante apoio de vocês. Obrigada por me ensinarem a ser uma pessoa cheia de princípios e colocar o estudo acima de tudo. Sei que não foi fácil, foram tantas vezes

de desespero com as provas, apresentações, entre outros muitos momentos que passamos de dificuldades desde aquele dia que entramos juntos pela primeira vez na UFPR, mas no final, tudo deu certo e vocês estão lendo os agradecimentos da minha tese de doutorado. Mãe, você é a pessoa mais incrível e batalhadora que já conheci nessa minha vida, você representa tudo aquilo de mais doce que existe do mundo. Pai, tenho muito orgulho de ser sua filha e de ter herdado todas as suas manias e gostos.

À minha madrinha Budi e a minha vó Carolina, por sempre me mimarem. Ao meu avô Antônio (*in memoriam*), espero que, de alguma forma, eu tenha sido motivo de orgulho.

Ao César, por sempre ajudar a me lembrar das minhas qualidades.

Ao Professor Dr. Carlos de Carvalho pelo seu suporte computacional, por nunca deixar de atender aos meus inúmeros e-mails para colocar as máquinas no ar e aumentar a minha quota na hoggar.

Aos membros da banca da pré-defesa, Professora Dra. Alessandra de Souza Barbosa, e Professores Dr. Sergio d'Almeida Sanchez e Dr. Cristiano Francisco Woellner.

Aos membros da banca da defesa, os ilustres Professores Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima, Dr. Jayr de Amorim Filho e Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossanek.

O GFAM (Grupo de Física Atômica e Molecular) agora, é um grupo grande:

- À Alessandra (Professora Alessandra) por me ajudar (desde lá dos tempos da IC) e fazer parte na minha formação. Eu aprendi muita coisa com você, saiba disso!
- Ao Professor Sergio por toda a sua contribuição em meu trabalho. De forma bastante especial, quero agradecer pela oportunidade em poder ajudar um pouco na formação de seus alunos de IC e de doutorado.
- Ao Thiago (Professor Thiago), no dia em que você pré-defendeu a sua tese de doutorado eu entrei no grupo como aluna de IC. Obrigada por sempre me socorrer nos momentos de desespero e por todas as conversas filosóficas que tivemos.
- Ao Diego por me ensinar a gerar as estruturas microssolvatadas.
- À minha colega de grupo e de sala Leticia. Aliás... obrigada por me aguentar todo esse tempo na sala. Principalmente nos últimos meses, onde o meu humor não andava lá aquelas coisas.
- Aos meus outros colegas de grupo, em especial: Rafael, Murilo, Pedro, Francisco, Luiz (Vitorino), Raul ("meu aluno" de IC favorito, rsrsrs) e César. Eu compartilhei alguns dos meus conhecimentos com vocês, mas eu aprendi muito com cada um.

Aos meus colegas da Pós-Graduação em Física da UFPR.

Ao CNPq pelos 4 anos de bolsa. Graças à taxa de bancada eu pude apresentar

o meu trabalho em tantos os lugares do Brasil e até lá em Deauville, uma cidadezinha simpática ao norte da França. Eu espero que muitas outras pessoas tenham essa oportunidade, e que um dia, os governantes do Brasil acordem e vejam o quão importante são educação e ciência, para o futuro de um país!

Ao secretário da Pós-Graduação Leandro e à ex-secretária Gislaine.

Por fim, obrigada à UFPR, por me "abrigar" no Centro Politécnico, por esses quase 11 anos. Meu lugar favorito da vida!!!!

*“Mas é preciso ter força
É preciso ter raça
É preciso ter gana sempre
Quem traz no corpo a marca
Maria, Maria
Mistura a dor e a alegria
Mas é preciso ter manha
É preciso ter graça
É preciso ter sonho sempre
Quem traz na pele essa marca
Possui a estranha mania
De ter fé na vida”*

(MARIA, MARIA; Milton Nascimento e Fernando Brant)

RESUMO

Nesse trabalho são apresentadas seções de choque calculadas para o espalhamento de pósitrons e elétrons por moléculas e por sistemas microssolvatados. No estudo de pósitrons, são apresentados resultados de seções de choque, integral e diferencial, calculadas para as moléculas de pirazina, uracila, para-benzoquinona e 1,4-difluorbenzeno. Quanto aos cálculos em sistemas microssolvatados, os resultados são mostrados para os complexos de formaldeído $\text{CH}_2\text{O} \cdots (\text{H}_2\text{O})$ e complexos de ácido fórmico $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})$. O procedimento de Born-closure foi empregado para levar em conta o efeito devido ao potencial de interação nos complexos e por moléculas que possuem momento de dipolo permanente. Interessantes fenômenos ligados ao espalhamento de pósitrons foram observados na região de baixas energias como, por exemplo o aparecimento do mínimo de Ramsauer-Townsend e a formação de estados ligados. No caso de elétrons o sistema estudado é a molécula de tiofeno. Este estudo engloba resultados de seções de choque elástica e eletronicamente inelástica, obtidas de acordo com a estratégia mínima de orbitais para o cálculo de interação de configurações para excitações simples do alvo molecular (MOB-SCI). Nos cálculos de espalhamento da presente tese, foi empregado o método multicanal de Schwinger (SMC), tanto para a descrição das colisões iniciadas por impacto de pósitrons como por elétrons. Dentro do escopo do método SMC utilizamos a aproximação estático mais polarização para descrever a interação entre o pósitron incidente com o alvo molecular. Para o espalhamento de elétrons pela molécula de tiofeno, também utilizamos uma aproximação para descrever os efeitos de polarização, a saber, aproximação estático-troca mais polarização.

Palavras-chaves: espalhamento. excitação eletrônica. seção de choque.

ABSTRACT

In this work, we present results of cross sections calculated for the scattering of positrons and electrons by molecules and microsolvated systems. The results of elastic and electronically inelastic cross sections are also presented. In the positron study, we offer results of integral and differential cross sections calculated for the pyrazine, uracil, para-benzoquinone as well as 1,4-difluorobenzene molecules. For calculations in microsolvated systems, the results are shown for the formaldehyde complexes $\text{CH}_2\text{O} \cdots (\text{H}_2\text{O})$ and formic acid complexes $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})$. The Born-closure procedure was employed to account for the effect of the permanent dipole moment of the complexes and molecules. Interesting phenomena associated with low-energy positron scattering were observed, such as Ramsauer-Townsend minimum and bound state. In the case of electrons, the system studied is the thiophene molecule, whose approach will be made for elastic and electronically inelastic scattering, according to the minimal orbital basis for single configuration interactions (MOB-SCI) strategy. In the scattering calculations of the present thesis, the Schwinger multichannel method (SMC) was employed for both positrons and electrons. Within the SMC method, we use the static approximation plus polarization to describe the interaction effect between the positron incident with the molecular target. For the scattering of electrons through the thiophene molecule, we also use an approximation to describe the polarization effects, namely static-exchange approximation plus polarization.

Key-words: scattering. electronic excitation. cross section.

Lista de figuras

- Figura 1.1 – (a): Medidas de produção de: **A** – quebra de dupla fita (DSBs); **B** – quebra de simples fita (SSBs); **C** – perda da forma super enrolada, em função da energia do elétron incidente (retirado da referência [1]); (b): Representação pictórica dos efeitos biológicos da radiação ionizante sobre o material genético (imagem adaptada de [16]). 26
- Figura 1.2 – (A) O radionuclídeo ^{18}F emissor de pósitrons, (B) decai para ^{18}O e (C) emite um pósitron que percorre uma certa distância interagindo com os elétrons do meio. (D) Ao se ligar com um desses elétrons, ocorre a formação do átomo de positrônio, que aniquila-se e emite raios-gamma (imagem adaptada da referência [24]). 28
- Figura 1.3 – Estrutura Geométrica da molécula de formaldeído (gerada utilizando o MacMolPlt [34]). 28
- Figura 1.4 – Estrutura Geométrica dos isômeros de ácido fórmico *trans* (à esquerda) e *cis* (à direita) (gerada utilizando o MacMolPlt [34]). 29
- Figura 1.5 – Estrutura Geométrica das moléculas de pirazina (à esquerda) e uracila (à direita) (gerada utilizando o MacMolPlt [34]). 30
- Figura 1.6 – Estrutura geométrica das moléculas de para-benzoquinona (à esquerda) e 1,4-difluorbenzeno (à direita) (gerada com MacMolPlt [34]). 30
- Figura 1.7 – Estrutura Geométrica da molécula de tiofeno (gerada utilizando o MacMolPlt [34]). 31
- Figura 2.1 – Representação esquemática do processo de espalhamento de uma partícula por uma molécula. A partícula incide com momento inicial \vec{k}_i e é espalhada com momento final \vec{k}_f . O detector é colocado fora do alcance do potencial da molécula coletando informações sobre o espalhamento dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ 35

Figura 2.2 – Esquema do comportamento do potencial efetivo no qual é formada a ressonância de forma. A barreira de momento angular é representada pela linha tracejada e o potencial efetivo é representado pela linha contínua, onde a corresponde a largura do poço e $-V_0$ a profundidade do poço. O elétron pode incidir com energias E_1 ou E_2 . Essa incidência é da direita para a esquerda, pois trata-se da coordenada radial.	48
Figura 2.3 – Representação esquemática dos tipos de ressonâncias. À esquerda os estados fundamental e um estado excitado do alvo molecular. À direita três tipos de ressonâncias associadas aos estados do alvo, a saber, de forma, de Feshbach e de caroço excitado.	49
Figura 2.4 – Representação esquemática do significado geométrico do comprimento de espalhamento α (à esquerda). Comportamento da autofase da onda- s (à direita). A curva representada por 1 corresponde a um potencial que não suporta um estado ligado e a curva representada por 2 refere a um potencial que suporta um estado ligado (retirado da referencia [80]).	51
Figura 3.1 – Estrutura geométrica das moléculas de benzeno e pirimidina (gerada com MacMolPlt [34]).	52
Figura 3.2 – Estrutura geométrica da molécula de pirazina (gerada com MacMolPlt [34]).	53
Figura 3.3 – Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons pela molécula de pirazina. SP1 (curva vermelha - tracejada), SP2 (curva azul - tracejada ponto) e SP3 (curva verde - cheia). Em linha magenta e linha pontilhada preta, estão os resultados elásticos calculados através do SMC para as moléculas de pirimidina (SP+Born) [92] e benzeno [89]. Medidas experimentais para a pirimidina: seção de choque quase elástica de Palihawadana <i>et al.</i> [90]: triângulos em amarelo; TCS de Zecca <i>et al.</i> [91]: círculos em magenta. Resultados experimentais para o benzeno: TCS de Zecca <i>et al.</i> [87]: diamantes em vermelho e TCS de Sueoka <i>et al.</i> [88]: quadrados em ciano.	55
Figura 3.4 – Decomposição por simetria da seção de choque integral da molécula de pirazina de acordo com o grupo pontual D_{2h}	57
Figura 3.5 – Seção de choque integral da onda- s (painel superior) e sua respectiva autofase (painel inferior) para a molécula de pirazina.	58
Figura 3.6 – Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de pósitrons por pirazina em energias de 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV e 6 eV. Os presentes resultados foram comparados com os dados disponíveis na literatura calculados por Barbosa <i>et al.</i> para as moléculas de benzeno [89] e pirimidina [92].	60

Figura 3.7 – Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de pósitrons por pirazina em energias de 1 eV, 3 eV e 6 eV. Os presentes resultados foram comparados com os dados disponíveis na literatura medidos por Palihawadana <i>et al.</i> [90] para a molécula de pirimidina.	61
Figura 3.8 – Estrutura geométrica da molécula de uracila (gerada com MacMolPlt [34]).	62
Figura 3.9 – Seção de choque integral para o espalhamento elástico de pósitrons pela uracila. Os dados são apresentados dentro da aproximação SP (curva preta - tracejada) e SP+Born (curva verde claro - cheia). Os presentes resultados são comparados com os dados experimentais de TCS medidos por Surdutovich <i>et al.</i> [39] (círculos em laranja) e por Anderson <i>et al.</i> [40] (diamantes em magenta e triângulos em ciano). E com os resultados calculados através do método IAM-SCAR, também da referência [40] (linha violeta - tracejada-ponto) e resultados calculados por Franz <i>et al.</i> [41] através da aproximação de espalhamento quântico (linha ponto em vermelho) . A linha na vertical indica a abertura do canal de formação de positrônio, estimada em 2,7 eV.	64
Figura 3.10–Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de pósitrons pela uracila em energias de 1 eV, 3 eV, 5 eV e 10 eV. Os presentes resultados foram comparados com os resultados medidos e calculados das Refs. [40, 41].	66
Figura 3.11–Estrutura geométrica das moléculas de para-benzoquinona e 1,4-difluorbenzeno (gerada com MacMolPlt [34]).	67
Figura 3.12–Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons pela molécula de para-benzoquinona. O cálculo no nível SP1 (curva azul - cheia) é comparado aos resultados elásticos para a molécula de benzeno calculados através do SMC por Barbosa <i>et al.</i> [89] e, com os resultados experimentais para o benzeno: TCS de Zecca <i>et al.</i> [87]: diamantes em magenta e TCS de Sueoka <i>et al.</i> [88]: quadrados em verde. A linha na vertical está indicando a abertura do canal de formação de positrônio, estimada em 4,35 eV	68
Figura 3.13–Seção de choque parcial para a simetria A_g nos diferentes níveis de polarização.	69
Figura 3.14–Seção de choque integral da onda-s (painel superior) e sua respectiva autofase (painel inferior) para a molécula de para-benzoquinona. . . .	70

Figura 3.15–Seção de choque integral para o espalhamento elástico de pósitrons por 1,4-difluorbenzeno. Os resultados calculados através do SMC foram determinados dentro das aproximações SP1 e SP2. Os presentes resultados são comparado com o resultado de TCS medido por Makochekanwa <i>et al.</i> [48]. A linha na vertical está indicando a abertura do canal de formação de positrônio, estimada em 2,3 eV.	72
Figura 3.16–Seção de choque integral da onda-s (painel superior) e sua respectiva autofase (painel inferior) para a molécula de 1,4-difluorbenzeno, nos três níveis de polarização: SP1, SP2 e SP3.	73
Figura 4.1 – Estrutura geométrica da molécula de formaldeído (gerada utilizando o MacMolPlt [34]).	74
Figura 4.2 – Estrutura geométrica dos quatro complexos nomeados A, B, C e D, utilizados nos cálculos de espalhamento (gerada com MacMolPlt [34]).	75
Figura 4.3 – Seção de choque integral para CH ₂ O na aproximação estático-polarização, para energias de até 10 eV. O presente cálculo de seção de choque integral elástica com a correção de Born-closure em linha verde sólida; seção de choque integral sem a correção de Born-closure em linha preta sólida. O cálculo anteriormente feito para a seção de choque integral em ponto-traço-ponto em marrom. Os resultados experimentais obtidos por Zecca <i>et al.</i> [35] estão representados pelos círculos em magenta. . .	77
Figura 4.4 – Seção de choque integral para os quatro complexos A até D e para o CH ₂ O em fase gasosa. Todas as seções de choque foram computadas na aproximação SP sem a correção de Born-closure, para energias de até 10 eV. A seção de choque da molécula isolada, sem a correção do dipolo, está representada em linha sólida preta, as demais linhas segmentadas correspondem às seções de choque dos complexos.	78
Figura 4.5 – Seção de choque integral para os quatro complexos A até D e para o CH ₂ O em fase gasosa. Todas as seções de choque foram computadas na aproximação SP com a correção de Born-closure, para energias de até 10 eV. A seção de choque da molécula isolada, com a correção do dipolo, está representada em linha sólida verde, as demais linhas segmentadas correspondem às seções de choque dos complexos.	79
Figura 4.6 – Seção de choque diferencial para os quatro complexos A até D (linhas segmentadas) e para o CH ₂ O (linha cheia) em fase gasosa para as energias de 5 eV, 6 eV, 7 eV, 8 eV, 9 eV e 10 eV. Todas as seções de choque foram computadas na aproximação SP sem a correção de Born-closure.	80
Figura 4.7 – Estrutura geométrica dos isômeros de ácido fórmico <i>trans</i> (à esquerda) e <i>cis</i> (à direita) (gerada utilizando o MacMolPlt [34]).	81

Figura 4.8 – Estruturas geométricas de cinco possíveis estruturas dos complexos <i>trans</i> , a saber A, B, C, G e H. Nos complexos A, B e C, a molécula de água atua como doadora de prótons e, nos complexos G e H, a molécula de água atua como aceitadora de prótons. Os complexos apresentam diferentes comprimentos para a ligação de hidrogênio os quais estão indicados na figura (imagens geradas com o MacMolPlt [34]).	82
Figura 4.9 – Estruturas geométricas de cinco possíveis estruturas dos complexos <i>cis</i> , a saber D, E, F, I, e J. Nos complexos D, E e F, a molécula de água atua como doadora de prótons e, nos complexos I e J, a molécula de água atua como aceitadora de prótons. Os complexos apresentam diferentes comprimentos para a ligação de hidrogênio os quais estão indicados na figura (imagens geradas com o MacMolPlt [34]).	83
Figura 4.10–Seção de choque integral para os isômeros <i>trans</i> (painel à esquerda) e <i>cis</i> (painel à direita) do ácido fórmico. No painel esquerdo, os triângulos estão representando os resultados experimentais de seção de choque total medidas por Zecca <i>et al.</i> [37], as linhas segmentadas vermelha e azul, correspondem aos resultados obtidos através do método SMC sem a correção de dipolo, e as linhas cheias correspondem aos resultados com a correção de dipolo. No painel direito, a linha segmentada corresponde aos resultados calculados sem o efeito do momento de dipolo, e a linha cheia levando em conta esse efeito.	86
Figura 4.11–Seção de choque integral para os complexos <i>trans</i> do ácido fórmico sem (painel esquerdo) e com (painel direito) a correção de Born, para energias de até 10 eV. Vale à pena salientar que as curvas em azul escuro são referentes aos cálculos da molécula isolada.	86
Figura 4.12–Seção de choque integral para os complexos <i>cis</i> do ácido fórmico sem (painel esquerdo) e com (painel direito) a correção de Born, para energias de até 10 eV. Vale à pena salientar que as curvas em verde claro são referentes aos cálculos da molécula isolada.	87
Figura 4.13–Seção de choque integral da onda-s (painel superior) e sua respectiva autofase (painel inferior) para as moléculas de água, ácido fórmico- <i>trans</i> e complexos- <i>trans</i> . A linha preta na vertical no painel superior indica a posição do mínimo encontrado para o ácido fórmico na fase gasosa. . .	88
Figura 4.14–Seção de choque integral da onda-s (painel superior) e sua respectiva autofase (painel inferior) para as moléculas de água, ácido fórmico- <i>cis</i> e complexos- <i>cis</i> . A linha preta na vertical no painel superior indica a posição do mínimo encontrado para o ácido fórmico na fase gasosa. . .	90
Figura 4.15–Seção de choque diferencial para o espalhamento de pósitrons, para energias de 10 eV.	93

Figura 4.16–Seção de choque diferencial para o espalhamento de pósitrons, para energias de 10 eV.	94
Figura 5.1 – Estrutura geométrica da molécula de tiofeno (gerada com MacMol-Plt [34]).	96
Figura 5.2 – Seção de choque parcial elástica (painel esquerdo) e eletronicamente inelástica (painel direito) para a simetria A_2 . Nos cálculos 1ch-SE e 1ch-SEP apenas o canal elástico está aberto. Nos cálculos 2ch-SE e 2ch-SEP os canais elástico (1A_1) e inelástico (3B_2) estão abertos. . . .	101
Figura 5.3 – Seção de choque parcial elástica (painel esquerdo) e eletronicamente inelástica (painel direito) para a simetria B_1 . Nos cálculos 1ch-SE e 1ch-SEP apenas o canal elástico está aberto. Nos cálculos 2ch-SE e 2ch-SEP os canais elástico (1A_1) e inelástico (3B_2) estão abertos. . . .	102
Figura 5.4 – Seção de choque parcial elástica (painel esquerdo) e eletronicamente inelástica (painel direito) para a simetria B_2 . Nos cálculos 1ch-SE e 1ch-SEP apenas o canal elástico está aberto. Nos cálculos 2ch-SE e 2ch-SEP os canais elástico (1A_1) e inelástico (3B_2) estão abertos. . . .	103
Figura 5.5 – Seção de choque parcial elástica (painel esquerdo) e eletronicamente inelástica (painel direito) para a simetria A_1 . Nos cálculos 1ch-SE e 1ch-SEP apenas o canal elástico está aberto. Nos cálculos 2ch-SE e 2ch-SEP os canais elástico (1A_1) e inelástico (3B_2) estão abertos. . . .	103
Figura 5.6 – Função de excitação para ângulos de espalhamento de 90° (painel superior) e 135° (painel inferior) para a transição eletrônica entre o estado fundamental e primeiro estado eletronicamente excitado (3B_2) da molécula de tiofeno. As linhas pontilhada vermelha e sólida verde representam os cálculos obtidos através do método SMCPP. A linha pontilhada em magenta é o resultado do cálculo onde foi empregado o método da matriz-R [107]. A linha cheia laranja é o resultado experimental obtido através da técnica EELS [107].	105
Figura 5.7 – Orbitais de buraco (π_{a2}) e partícula (π_{b1}^*) associados com a ressonância de caroço excitado na simetria A_2	106
Figura 5.8 – Influência dos efeitos de acoplamento multicanal sobre a seção de choque diferencial elástica para as energias de 5 eV, 6,5 eV, 7 eV e 10 eV. .	107
Figura 5.9 – Influência dos efeitos de acoplamento multicanal sobre a seção de choque diferencial elástica para as energias de 15 eV, 20 eV, 25 eV e 30 eV	108

Figura 5.10–Seção de choque diferencial para a seção de choque elástica para as energias de 5 eV, 6,5 eV, 7 eV e 10 eV. Os resultados SMCPP são representados pela linha cheia azul. Comparamos estes resultados com os resultados disponíveis na literatura: matriz-R [107] e IAM-SCAR [108], representados pelas linhas pontilhada em magenta e traço-ponto em ciano, respectivamente. Os triângulos em verde representam medidas experimentais realizadas para a molécula de furano.	109
Figura 5.11–Seção de choque diferencial para a seção de choque elástica para as energias de 15 eV, 20 eV, 25 eV e 30 eV. Os resultados SMCPP são representados pela linha cheia azul. Comparamos estes resultados com os resultados disponíveis na literatura: matriz-R [107] e IAM-SCAR [108], representados pelas linhas pontilhada em magenta e traço-ponto em ciano, respectivamente. Os triângulos em verde representam medidas experimentais realizadas para a molécula de furano.	110
Figura 5.12–Influência dos efeitos do acoplamento multicanal sobre a seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de tiofeno para as energias de 16,5 eV, 18 eV, 20 eV e 25 eV. A linha cheia preta está representando o cálculo realizado no nível 1ch-SEP e, as demais linhas, são referentes aos níveis 2ch-SEP, 4ch-SEP, 30ch-SEP, 41ch-SEP, 48ch-SEP, 59ch-SEP e 61ch-SEP.	114
Figura 5.13–Influência dos efeitos do acoplamento multicanal sobre a seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de tiofeno para as energias de 30 eV, 35 eV, 40 eV e 50 eV. A linha cheia preta está representando o cálculo realizado no nível 1ch-SEP e, as demais linhas, são referentes aos níveis 2ch-SEP, 4ch-SEP, 30ch-SEP, 41ch-SEP, 48ch-SEP, 59ch-SEP e 61ch-SEP.	115
Figura 5.14–Seção de choque integral elástica para energias de impacto entre 3,42 eV até 50 eV, na medida em que os canais vão se tornando energeticamente acessíveis. Os resultados mostrados foram obtidos de acordo com os níveis de cálculo- 1ch-SEP, 2ch-SEP, 4ch-SEP, 30ch-SEP, 41ch-SEP, 48ch-SEP, 59ch-SEP e 61ch-SEP.	116
Figura 5.15–Estrutura geométrica das configurações representantes dos clusters 1, 2 e 3 utilizadas nos cálculos de espalhamento (gerada com o MacMolPlt [34]).	117
Figura 5.16–Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pelo tiofeno na fase gasosa e pelos complexos 1, 2 e 3. Os resultados foram calculados dentro da aproximação estático troca (SE) para energias até 10 eV. As linhas tracejadas na vertical enfatizam as posições dos centros das ressonâncias da molécula de tiofeno na fase gasosa.	119

Figura 5.17–Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de tiofeno em fase gasosa e pelos complexos 1 e 3. Os resultados foram calculados dentro da aproximação estático troca mais polarização (SEP) para energias até 5 eV. As linhas tracejadas na vertical enfatizam as posições dos centros das ressonâncias da molécula de tiofeno em fase gasosa.	120
Figura 5.18–Diagrama do nível de energia, mostrando as energias associadas aos picos das ressonâncias do tiofeno-gás (esquerda), do complexo-1 (centro) e do complexo-3 (direita).	122
Figura 5.19–Representação gráfica dos orbitais responsáveis pelas ressonâncias presentes no tiofeno-gás.	123
Figura 5.20–Representação gráfica dos orbitais responsáveis pelas ressonâncias presentes no complexo-1.	123
Figura 5.21–Representação gráfica dos orbitais responsáveis pelas ressonâncias presentes no complexo-3.	123
Figura 5.22–Decomposição da seção de choque em ondas parciais dos ℓ 's responsáveis pelas estruturas ressonantes dos complexos de tiofeno. No painel da esquerda tem-se os resultados do complexo-1 e, no painel da direita, os resultados referentes ao complexo-3.	124
Figura 5.23–Estrutura geométrica do complexo-1 (gerada com MacMolPlt [34]). . .	126
Figura 5.24–Representação gráfica dos orbitais ocupados de valência para o complexo-1.	127
Figura 5.25–Seção de choque eletronicamente inelástica para o complexo-1 da molécula de tiofeno referente ao cálculo MSCI-3. Por comparação é apresentada a seção de choque eletronicamente inelástica do tiofeno-gás.	130
Figura B.1 – Representação esquemática da geometria do problema, sendo que \vec{k}_i que o vetor de onda incidente ao longo do eixo z , \vec{k}_f é o vetor de onda final, \vec{r} é o ponto onde é feita a medida, \vec{r}' é um vetor dentro da região do potencial (onde é feita a integração), O é a origem do sistema. . . .	158
Figura C.1 – Ângulos de Euler utilizados na rotação do referencial da molécula (x, y, z) para o referencial do laboratório. O vetor \vec{k}_i mostra a direção de incidência do elétron do contínuo.	164
Figura F.1 – Espalhamento elástico por uma esfera rígida.	171
Figura G.1 – Caixa cúbica de simulação com arestas de 31,09 Å, contendo uma molécula de tiofeno (soluto) e 1000 moléculas de água (solvente) (figura gerada com o programa VMD [136]).	183

Figura G.2–Função radial de pares e função de distribuição de mínima distância para a molécula de tiofeno em água.	185
Figura G.3–Três primeiros clusters para $\delta = 1,4 \text{ \AA}$	186
Figura G.4–Estrutura geométrica das configurações representantes dos clusters 1, 2 e 3 utilizadas nos cálculos de espalhamento (geradas com o MacMolPlt [34]).	187
Figura H.1–Estrutura geométrica das moléculas de ciclopentadieno, furano, pirrol e tiofeno (gerada com MacMolPlt [34]).	188
Figura H.2–Seção de choque integral para as moléculas ciclopentadieno, furano, pirrol e tiofeno. O painel da esquerda correspondem as seções de choque dentro da aproximação SP e o painel da esquerda as seções de choque na aproximação SP+Born.	190
Figura H.3–Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de pósitrons pelas as moléculas ciclopentadieno, furano, pirrol e tiofeno, para as energias de 1 eV, 2 eV, 3 eV e 4 eV. As linhas cheias correspondem as seções de choque calculadas na aproximação SP e as linhas pontilhadas correspondem as seções de choque com a correção de Born-closure. . . .	191
Figura H.4–Seção de choque da onda-s (painel superior) e sua respectiva autofase (painel inferior) para as moléculas de ciclopentadieno, furano, pirrol e tiofeno.	192

Lista de tabelas

Tabela 1.1 – Tempos típicos, em segundos, de colisão para as moléculas de N_2 e CF_3I (adaptada da referência [63]).	32
Tabela 2.1 – Análise de estados - virtual ou ligado.	51
Tabela 3.1 – Número de funções de configurações por simetria para cada esquema de polarização dentro do grupo pontual D_{2h}	54
Tabela 3.2 – Comprimento de espalhamento, (α) (em unidades de a_0), e energia do estado ligado, ε_0 (em meV), para cada esquema de polarização.	59
Tabela 3.3 – Valores de ℓ_{SMC} empregados na inclusão dos efeitos de longo alcance causados pelo momento de dipolo permanente do alvo molecular.	63
Tabela 4.1 – Valores calculados para o momento de dipolo μ (em unidade D) e para o limiar de formação de positrônio E_{Ps} (em eV) para o formaldeído e para os complexos A até D.	76
Tabela 4.2 – Valores de ℓ_{SMC} empregados na inclusão dos efeitos de longo alcance causados pelo momento de dipolo permanente do alvo molecular.	76
Tabela 4.3 – Valores calculados para o momento de dipolo μ (em unidade D), para os complexos <i>-trans</i> (A, B, C, G e H), <i>-cis</i> (D, E, F, I e J) e isômeros.	84
Tabela 4.4 – Valores de ℓ_{SMC} empregados na correção de Born-closure para os isômeros <i>cis</i> a <i>trans</i> da molécula de ácido fórmico.	84
Tabela 4.5 – Valores de ℓ_{SMC} empregados na correção de Born-closure para os complexos <i>cis</i> e <i>trans</i>	85
Tabela 4.6 – Sinal da carga líquida $q_{(liquida)}$ para os complexos e posição dos mínimos (em eV) encontrados na seção de choque da onda-s, para os sistemas <i>trans</i> e molécula de água.	89
Tabela 4.7 – Sinal da carga líquida $q_{(liquida)}$ para os complexos e posição dos mínimos (em eV) encontrados na seção de choque da onda-s, para os sistemas <i>cis</i> e molécula de água.	91

Tabela 5.1 – Expoentes de funções de base de Gaussianas Cartesianas para os átomos de enxofre e carbono.	98
Tabela 5.2 – Expoentes de funções de base de Gaussianas Cartesianas para os átomos de hidrogênio.	98
Tabela 5.3 – Presentes resultados obtidos a partir dos cálculos FSCI e MOB-SCI para a energia de excitação do estado fundamental para o primeiro estado excitado da molécula C_4H_4S em elétron-volts (eV). Os cálculos aqui apresentados foram comparados com os seguintes resultados disponíveis na literatura: Cálculo DFT/MRCI [115]; Cálculo CAS-CI [105]; Cálculo MRD-CI [116]; Experimental [117]; Experimental (EELS) e cálculo CASSCF [31]. O restante dos MOB-SCI pseudoestados são três estados singletos abrindo nas energias de 7,25, 9,96, e 13,66 eV e dois estados tripletos abrindo em 7,33 e 12,42 eV.	99
Tabela 5.4 – Resultados dos cálculos FSCI e MOB-SCI para a energia de excitação de 24 estados excitados da molécula C_4H_4S em elétron-volts (eV). Os resultados calculados foram comparados com os dados reportados por Loupas <i>et al.</i> [107]: cálculo CASSCF; Salzmann <i>et al.</i> [115]: cálculo DFT/MRCI; Palmer <i>et al.</i> [116]: cálculo MRD-CI; Vinodkumar <i>et al.</i> [105]: cálculo CAS-SCI; Loupas <i>et al.</i> [107]: experimental EELS; Flicker <i>et al.</i> [117]: experimental.	112
Tabela 5.5 – Estratégia de acoplamento multicanal escolhida para a realização dos cálculos de excitação eletrônica da molécula de tiofeno.	113
Tabela 5.6 – Posição do centro das ressonâncias π_1^* e $(\pi_2^* + \sigma^*)$ em elétron-volts (eV), nas aproximações SE e SEP, para o tiofeno-gás e para os complexos 1 e 3.	121
Tabela 5.7 – Cálculo Full-Single-CI para diferentes conjuntos de orbitais de buraco e os respectivos limiares de abertura do primeiro estado excitado do complexo-1, em unidades elétron-volts (eV).	128
Tabela 5.8 – Limiares de energias da abertura do primeiro estado excitado do complexo-1, em unidades elétron-volts (eV).	129
Tabela A.1 – Tipo da função cartesiana	154
Tabela G.1 – Cálculos Full-Single-CI da energia de excitação para os primeiros estados excitados da molécula de C_4H_4S em (eV), comparando diferentes bases com o resultados da literatura. [115]: cálculo DFT/MRCI; [105]: cálculo CAS-CI; [116]: cálculo MRD-CI; [117]: Experimental; [18]: Experimental; [131]: Experiment (EELS).	175

Tabela G.2–Lista de orbitais da molécula de tiofeno. A lista de orbitais de buraco vai de 1 a 13. A lista de orbitais de partícula vai do 14 ao 184. Os orbitais que pertencem a simetria A_1 estão na cor preta, os que pertencem a simetria B_1 estão na cor azul, os da simetria B_2 em verde e, por fim, os da simetria A_2 estão na cor vermelha.	176
Tabela G.3–Tabela de multiplicação de grupo, de acordo com o grupo pontual C_{2v}	177
Tabela G.4–Cálculos Full-Single-CI (e MOB-SCI) da energia de excitação para os onze primeiros estados excitados da molécula de C_4H_4S em (eV), comparando nossos cálculos com os resultados disponíveis na literatura. [115]: cálculo DFT/MRCI; [105]:cálculo CAS-CI; [116]: cálculo MRD-CI; [117]: experimental; [131]: experimental (EELS).	181
Tabela G.5–Coordenadas cartesianas, parâmetros do campo de força e cargas parciais dos átomos da molécula de tiofeno e da molécula de água, utilizadas nas simulações de MC.	184
Tabela H.1–Esquema de polarização e número de funções de configurações por simetria, para as moléculas de ciclopentadieno, furano, pirrol e tiofeno, dentro do grupo pontual C_{2v} . Na tabela (noc) se refere ao número de orbitais duplamente ocupados de cada sistema.	189
Tabela H.2–Valores de ℓ_{SMC} empregados na inclusão dos efeitos de longo alcance causados pelo momento de dipolo permanente do alvo molecular	189

Sumário

1	Introdução	25
2	Descrição teórica	34
2.1	O problema do espalhamento	34
2.2	O Método Multicanal de Schwinger	36
2.3	Nível de aproximação nos cálculos de espalhamento	42
2.3.1	Elétrons	42
2.3.1.1	Aproximação estático-troca	42
2.3.1.2	Aproximação estático-troca mais polarização	43
2.3.1.3	Acoplamento multicanal	44
2.3.1.4	Acoplamento multicanal mais polarização	44
2.3.2	Pósitrons	45
2.3.2.1	Aproximação Estática	45
2.3.2.2	Aproximação Estática mais polarização	45
2.4	Acoplamento multicanal via estratégia MOB-SCI	45
2.5	Processos importantes na região de baixas energias	47
2.5.1	Ressonâncias	47
2.5.2	Mínimo de Ramsauer-Townsend	49
2.5.3	Estado Virtual	50
3	Espalhamento de Pósitrons por Compostos Heterocíclicos	52
3.1	Pirazina	53
3.2	Uracila	62
3.3	Para-benzoquinona e 1,4-difluorbenzeno	67
4	Espalhamento de Pósitrons por Moléculas: Efeito da Microssolvatação . . .	74
4.1	Formaldeído	74
4.2	Ácido Fórmico	81
5	Espalhamento de Elétrons por Moléculas de Tiofeno: Acoplamento Multi- canal e Efeito da Microssolvatação	95
5.1	Excitação eletrônica para o estado 3B_2	97
5.1.1	Detalhes computacionais	97
5.1.2	Resultados	100
5.2	Excitação eletrônica para até 61-canaís energeticamente acessíveis	111
5.3	Efeito da microssolvatação sobre o canal elástico	117

5.4	Efeito da microssolvatação sobre o processo de excitação eletrônica	126
5.5	Publicações Científicas	133
Conclusão		134
Referências		135
 Apêndices		 147
APÊNDICE A Descrição do Alvo Molecular		148
A.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	148
A.2	A equação de Hartree-Fock	149
APÊNDICE B Princípio Variacional de Schwinger		156
APÊNDICE C Mudança de Referencial		163
APÊNDICE D Pseudopotenciais		165
APÊNDICE E Orbitais Virtuais Melhorados e Orbitais Virtuais Modificados .		168
APÊNDICE F Born-closure		170
APÊNDICE G Complementação ao Capítulo 5		173
G.1	MOB-SCI	173
G.2	Seleção das Estruturas Microssolvatadas	182
APÊNDICE H Espalhamento de Pósitrons por Moléculas		188

Introdução

O objetivo central desse trabalho é o estudo da interação do elétron e sua antipartícula, o pósitron, com a matéria, através da obtenção de seções de choque. O interesse no estudo de colisões de elétrons e pósitrons com moléculas é consideravelmente amplo, principalmente nas áreas biológica e industrial, onde esses fenômenos de interação atuam como desencadeadores de uma série de reações físico-químicas muito importantes.

O grande marco que estimulou o interesse no estudo do espalhamento de elétrons por moléculas de relevância biológica aconteceu no final do século XX, através do trabalho de Boudaïffa *et al.* [1]. Com base na informação de que, quando o DNA interage com radiações ionizantes (raios-X, raios- β , raios- γ , etc.) pode haver a produção de elétrons secundários [1]. Os autores reportaram que quando esses elétrons realizam um processo de colisão com biomoléculas, podem ocorrer lesões permanentes no material genético, na forma de quebras de uma única ou dupla fita na cadeia do DNA, como pode ser visto na figura 1.1b. Na figura 1.1a é mostrada a dependência da quantidade de dano induzido ao DNA em função da energia do elétron incidente. Tal informação foi obtida através do bombardeamento em filmes finos de DNA por um feixe de elétrons. As lesões produzidas ao material genético apresentam uma forte dependência com a energia do elétron incidente, principalmente abaixo de 15 eV [2–10], onde se observa o aparecimento de estruturas bem pronunciadas. Esse trabalho, sem dúvida alguma, contribuiu de forma bastante efetiva para o aprofundamento da compreensão dos mecanismos básicos que levam a ruptura mutagênica na fita de DNA.

Após a disseminação desse trabalho, a comunidade científica se voltou a investigar sobre os processos de espalhamento envolvendo os principais constituintes - bases nitrogenadas, por exemplo - do DNA e RNA. Destacamos (veja, por exemplo [11–14]) as investigações que demonstraram que as lesões nas cadeias de DNA e RNA podem ser induzidas, tanto através de mecanismos diretos como, ionização, excitação eletrônica, vibracional, etc., quanto através de mecanismos compostos, por meio da formação de estados ressonantes. Estes por sua vez, quando caracterizados tipicamente na região de baixas energias (0 – 4 eV), provocam danos devido a formação de ressonâncias de forma [15].

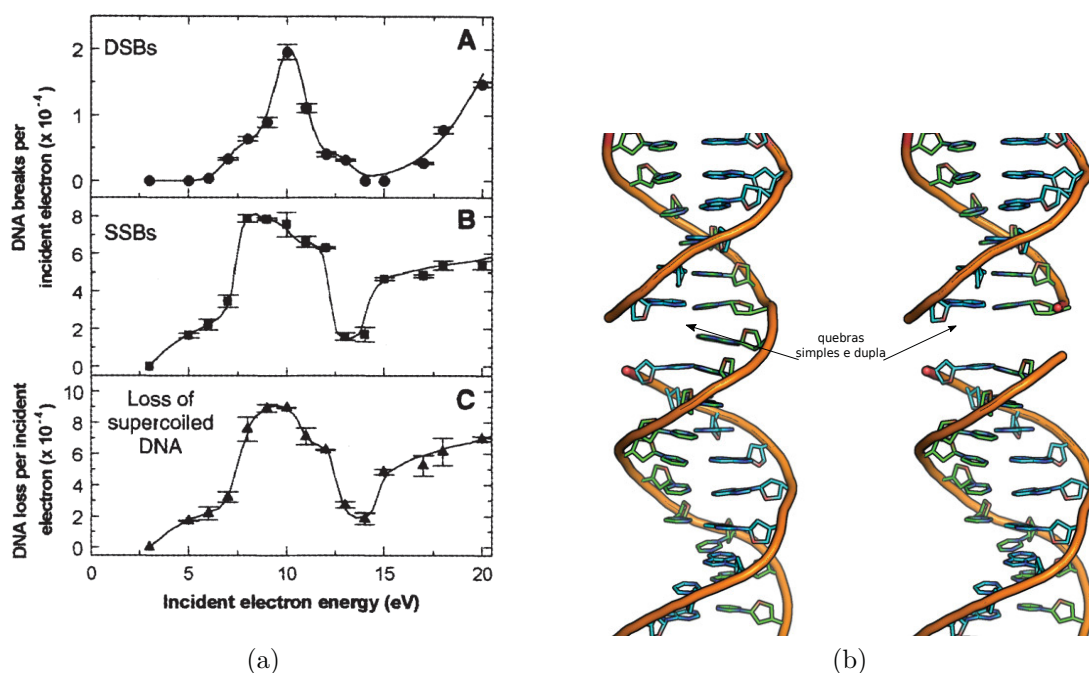


Figura 1.1: (a): Medidas de produção de: **A** – quebra de dupla fita (DSBs); **B** – quebra de simples fita (SSBs); **C** – perda da forma super enrolada, em função da energia do elétron incidente (retirado da referência [1]); (b): Representação pictórica dos efeitos biológicos da radiação ionizante sobre o material genético (imagem adaptada de [16]).

Mesmo após dezenove anos da publicação do trabalho de Boudaïffa *et al.* [1], muitos trabalhos envolvendo sistemas biológicos vêm sendo publicados, pois, como a radiação ionizante é amplamente utilizada na aplicação biomédica tanto para o diagnóstico quanto para a terapia, há uma grande demanda por conhecimento de fenômenos fundamentais que aparecem no tecido humano. Esses trabalhos consistem não apenas os que envolvem colisões elásticas, mas também aqueles que envolvem o processo de excitação eletrônica dos constituintes básicos do DNA. Determinar as seções de choque de excitação eletrônica para sistemas biomoleculares representa, com certeza, um passo muito importante para um melhor entendimento dos mecanismos que causam danos ao DNA por elétrons secundários.

Na área tecnológica, o interesse do estudo no processo de colisões elétron-alvo é um pouco mais antigo, mas continua trazendo importantes contribuições para a área científica [17]. Nesse ambiente, a principal motivação é a aplicação em plasmas de processamento. Para a obtenção desses plasmas é introduzida, em uma câmara de vácuo, uma quantidade pequena de um gás que é submetido a um campo eletromagnético alternado, promovendo a ionização parcial do gás. Neste processo, elétrons são liberados e, ao colidirem com as moléculas que estão presentes naquele meio, geram espécies secundárias. Esses plasmas utilizam dados de seções de choque para o entendimento de alguns fenômenos relacionados a eles, principalmente para melhor compreensão da dinâmica de plasmas.

Sabe-se também que excitações a partir do estado fundamental, com diferentes multiplicidades de spin, desempenham um papel importante em fotoquímica orgânica, radiação química, plasma e lasers [18]. Por exemplo, na optoeletrônica uma ampla caracterização dos níveis de energia do estado tripleto, é altamente relevante para a função de materiais moleculares, pois são formadas com alto rendimento quântico quando o cruzamento intersistema é eficaz [19]. A transferência de energia, a captura e a formação de portadores de carga são aumentadas devido ao tempo de vida desses estados.

Apesar de inúmeros trabalhos desenvolvidos ao longo dos últimos anos, resultados experimentais e teóricos de seção de choque de espalhamento ainda precisam ser obtidos para a compreensão da interação de elétrons com uma vasta quantidade de moléculas alvo ainda não estudadas.

Em relação à ciência de pósitrons existem aplicações em muitas áreas, que vão por exemplo, desde a física do estado sólido [20], meio interestelar [21], e aplicações para obter informações e caracterizar os plasmas de baixas temperaturas, combinando simulações de Monte Carlo e seções de choque, como reportado por Nyffenegger-Pere e Cocks [22], para plasma de argônio.

Mas, é da medicina nuclear, que vem a principal motivação nos dias de hoje, com o estudo em aplicações na técnica de tomografia por emissão de pósitrons (PET, do inglês *Positron Emission Tomography*). Nesse revolucionário diagnóstico por imagens, um radiofármaco¹ emissor de pósitrons é injetado na corrente sanguínea do paciente, que, após decair, libera um pósitron do núcleo (veja figura 1.2). Este pósitron percorre uma distância finita e se liga a um dos elétrons do meio, formando um pseudo-átomo chamado positrônio (Ps). A imagem do PET é criada através da detecção de raios-gamma, os quais surgem da aniquilação² do átomo de positrônio [24].

Códigos de simulações de Monte Carlo vem sendo desenvolvidos nos últimos anos para estimar o dano induzido pela radiação ionizante em sistemas biológicos. Como exemplo, destacamos o código de simulação do traço de partículas de baixa energia, LEPTS (do inglês, *Low Energy Particle Track Simulation*) [25, 26], o qual utiliza dados de seções de choque (diferencial, integral e perda de energia) da interação de pósitrons com moléculas, como parâmetros de entrada nas simulações. Estudos que levam em conta a teoria cinética dos pósitrons não-relativísticos, realizados por Robson e colaboradores [27], apontam que é necessário tratar com mais precisão a estrutura do meio onde é realizada a simulação do PET, ou seja, como mais de 60% do corpo humano é formado de água, é importante saber qual é o comportamento do pósitron nesse ambiente.

Sabemos que, por se encontrar em um ambiente aquoso, devem existir moléculas

¹ Hoje em dia, o radionuclídeo mais utilizado é o flúor-18 (¹⁸F).

² O fenômeno da aniquilação surge da interação do pósitron com o elétron, onde estes normalmente encontram-se ligados às moléculas [23].

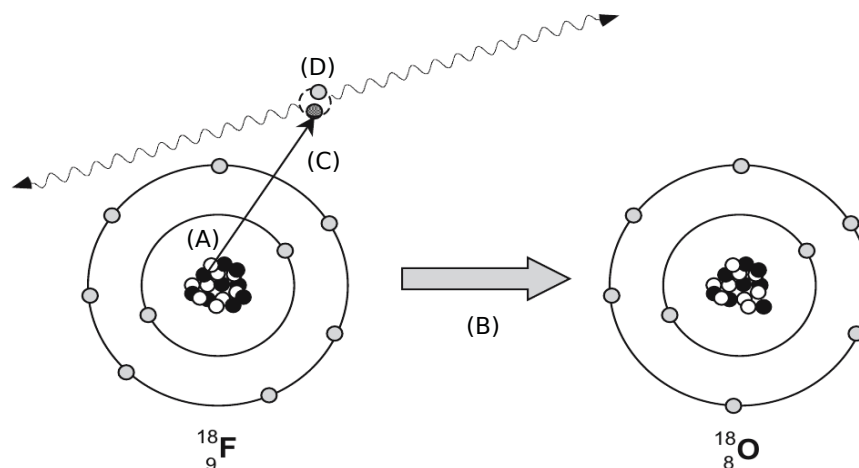


Figura 1.2: (A) O radionuclídeo ^{18}F emissor de pósitrons, (B) decai para ^{18}O e (C) emite um pósitron que percorre uma certa distância interagindo com os elétrons do meio. (D) Ao se ligar com um desses elétrons, ocorre a formação do átomo de positrônio, que aniquila-se e emite raios-gama (imagem adaptada da referência [24]).

de água absorvidas na estrutura do DNA. Sendo assim, se faz necessário o estudo de sistemas além do ambiente gasoso. Durante anos, muitos cálculos e medidas realizados envolvendo colisões de elétrons e/ou pósitrons com moléculas de relevância biológica, eram realizados em fase gasosa, porém, o interesse em investigar as colisões de elétrons com sistemas microsolvatados (um sistema composto por uma molécula soluto e uma (ou mais) molécula solvente) tem crescido consideravelmente nos últimos tempos [28–32].

Instigados pela motivação descrita e com o objetivo de poder contribuir na área científica, nosso primeiro sistema de estudo, no âmbito da influência da microssolvatação, é a molécula de formaldeído (CH_2O) (figura 1.3) com uma molécula de água. O objetivo principal é investigar a influência da molécula de água na seção de choque elástica da colisão de pósitrons. Nos cálculos de espalhamento elástico, consideramos quatro estruturas estatisticamente representativas do complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$ ligados via ligação de hidrogênio, que foram geradas pelo Professor Sylvio Canuto do Instituto de Física da USP, via simulação de Monte Carlo clássica considerando efeitos de temperatura [33].

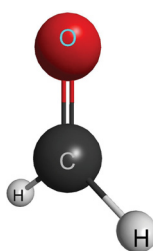


Figura 1.3: Estrutura Geométrica da molécula de formaldeído (gerada utilizando o MacMolPlt [34]).

Para uma segunda abordagem, mostramos os resultados do espalhamento de pó-

sitrons por complexos de ácido fórmico. Os Professores Kaline Coutinho e Sylvio Canuto utilizaram a simulação de Monte Carlo [33] para gerar as estruturas do complexo ácido fórmico com água, onde o ácido fórmico se encontra ligado a moléculas de água através de ligações de hidrogênio $\text{HCOOH} \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$ com $n=1, 2$. Nesse trabalho, serão mostrados os resultados para a molécula de ácido fórmico ligado a apenas uma molécula de água.

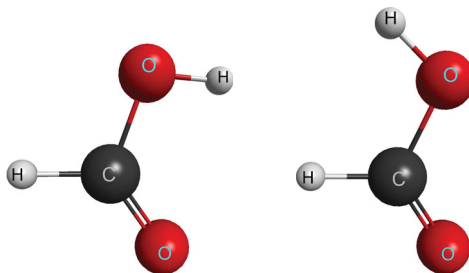


Figura 1.4: Estrutura Geométrica dos isômeros de ácido fórmico *trans* (à esquerda) e *cis* (à direita) (gerada utilizando o MacMolPlt [34]).

Na literatura existem resultados de espalhamento de pósitrons que contemplam tanto a molécula isolada de formaldeído [35, 36] quanto a de ácido fórmico [36–38]. Nesse trabalho também serão mostrados resultados da colisão de pósitrons com essas moléculas na sua forma isolada, mas estes foram calculados apenas com o intuito de comparar com os resultados dos sistemas complexos, os quais, até o presente momento, não possuem trabalhos na literatura envolvendo o processo de colisão com pósitrons.

Vale a pena ressaltar que, os complexos de ácido fórmico e de formaldeído foram abordados por Freitas *et al.* [28, 30], para o espalhamento de elétrons por moléculas. O principal objetivo desses estudos foi investigar o efeito das moléculas de água em ressonâncias do tipo π^* do soluto. Apesar das diferentes abordagens empregadas para obter as estruturas desses sistemas microssolvatados, as conclusões reportadas pelos autores para os dois conjuntos de estruturas complexas, foram semelhantes. A estabilização da ressonância ocorre quando a água desempenha o papel de doadora de prótons na interação da ligação de hidrogênio, enquanto que a ressonância é desestabilizada quando a água atua como aceitadora de prótons.

A despeito de importantes aplicações, os estudos sobre processos de colisão de pósitrons com moléculas ainda são muito escassos, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, como apontado pela recente revisão sobre colisões pósitron-molécula realizada por Brunger e colaboradores [36]. Em virtude do cenário discutido acima, optamos por realizar um estudo teórico sobre colisão de pósitrons com moléculas de relevância biológica, principalmente as que são excelentes protótipos para simulações do traço do pósitron, como as moléculas de pirazina ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$) e uracila ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$). A pirazina e a uracila são moléculas heterocíclicas que contém em comum átomos de carbono e nitrogênio, como pode ser visto na figura 1.5.

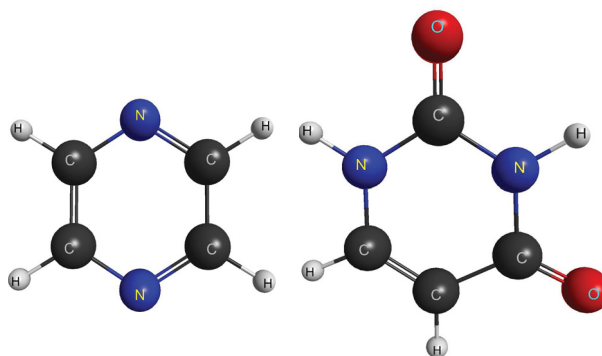


Figura 1.5: Estrutura Geométrica das moléculas de pirazina (à esquerda) e uracila (à direita) (gerada utilizando o MacMolPlt [34]).

O presente trabalho é pioneiro em retratar o processo de colisão de pósitrons com a molécula de pirazina, uma vez que não existem resultados nem do ponto de vista teórico nem experimental, para esse sistema. Já para a molécula de uracila existem alguns resultados de colisão com pósitrons [39–41], mesmo assim são necessários mais dados de seções de choque para esse sistema que, é tão importante do ponto de vista biológico.

Acerca do estudo de colisões de pósitron com moléculas heterocíclicas ainda, nesse trabalho, serão apresentados resultados de seções de choque para as moléculas de para-benzoquinona ($C_6H_4O_2$) e 1,4-difluorbenzeno ($C_6H_2F_2$). Esses dois compostos possuem estruturas geométricas bastante semelhantes entre si (figura 1.6) e, portanto, ambos são semelhantes a molécula de benzeno. Sabe-se que, as moléculas aromáticas, como as moléculas de benzeno e seus derivados, são algumas das principais moléculas orgânicas fundamentais formando, assim, os pilares de uma rica ciência bioquímica. Portanto estudar essa classe de moléculas traz importantes conhecimentos para a ciência no geral.

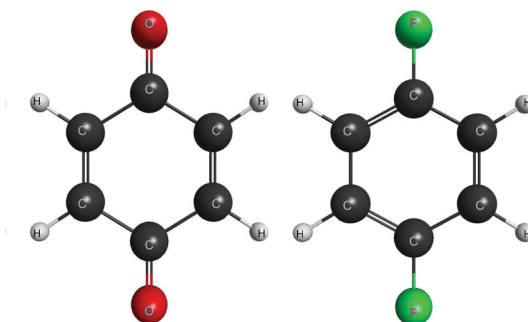


Figura 1.6: Estrutura geométrica das moléculas de para-benzoquinona (à esquerda) e 1,4-difluorbenzeno (à direita) (gerada com MacMolPlt [34]).

Assim como no caso da molécula de pirazina, não existem resultados, até o presente momento, para o processo de colisão de pósitrons com moléculas de para-benzoquinona, embora esse seja um sistema que está sendo extensivamente abordado do ponto de vista de colisões com elétrons [42–47], devido sua importante aplicação biológica. Já para o 1,4-

difluorbenzeno existe o trabalho de seção de choque total que contempla o espalhamento de pósitrons por esse sistema [48], embora ainda os resultados na literatura para esse sistema sejam escassos.

Entrando no estudo sobre o processo de colisão elétron-molécula, dentro de todo contexto abordado bem no início deste capítulo, no âmbito de elétrons escolhemos conduzir um estudo teórico relacionado ao espalhamento de elétrons para molécula de tiofeno (C_4H_4S). Esse estudo envolve não apenas o processo elástico, mas também processos que envolvem o alvo em seu estado eletronicamente excitado.

O tiofeno é uma molécula heterocíclica, que possui um átomo de enxofre ligado a quatro átomos de carbono (como podemos ver na figura 1.7) [49–51]. Além de ser um protótipo para sistemas de interesse biológico, a molécula de tiofeno possui importantes aplicações nas áreas de semicondutores orgânicos [52, 53], células solares [54, 55], diodos [54–57], transistores, e outras aplicações [58–60]. Para muitas dessas aplicações, é de fundamental importância entender e obter dados de seção de choque, estrutura eletrônica e a espectroscopia desse sistema.

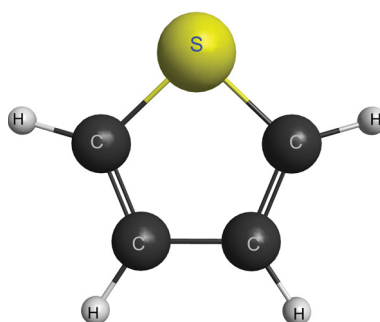


Figura 1.7: Estrutura Geométrica da molécula de tiofeno (gerada utilizando o MacMolPlt [34]).

Na literatura existem inúmeros trabalhos envolvendo os processos de colisão elástica e inelásticas, da molécula de tiofeno. Além de contribuir com novos dados para a literatura, o primeiro interesse em estudar o processo eletronicamente inelástico da molécula de tiofeno, é avaliar que influência traz a inclusão dos efeitos de polarização sobre a excitação eletrônica. Esse estudo foi bastante parecido com o reportado para as moléculas de furano [61] e etileno [62]. Principalmente entre as moléculas de furano e tiofeno, as quais apresentam estruturas geométricas bastante semelhantes, esperaríamos que os resultados obtidos fossem bastante parecidos com os reportados na Ref. [61]. Porém, a presente investigação mostrou um resultado diferente do obtido para o furano, fazendo que o estudo se tornasse ainda mais interessante.

Uma das relevantes contribuições contidas nesse trabalho, é o estudo da microsolvatação sobre o processo de excitação eletrônica. Embora na literatura existam vários trabalhos envolvendo processos de colisão de elétrons com sistemas hidratados, ainda não

foi explorado o que acontece no âmbito da excitação eletrônica, o que torna esse um trabalho desafiador que poderá trazer importantes contribuições à comunidade científica.

Nesta tese são apresentados resultados de seções de choque integral (ICS, do inglês *Integral Cross Section*) e diferencial (DCS, do inglês *Differential Cross Section*) para os sistemas discutidos acima. Os alvos moleculares são tratados dentro da aproximação de Born-Oppenheimer (núcleos fixos), a qual é válida devido ao movimento nuclear (rotação e vibração) ser significativamente mais lento que o eletrônico (colisão e excitação eletrônica), como pode ser visto na tabela 1.1, para as moléculas de N_2 e CF_3I , por exemplo.

Tabela 1.1: Tempos típicos, em segundos, de colisão para as moléculas de N_2 e CF_3I (adaptada da referência [63]).

	N_2	CF_3I	Típico
Colisão (1 eV)	1×10^{-16}	4×10^{-16}	1×10^{-16}
Colisão (10 eV)	5×10^{-17}	1×10^{-16}	3×10^{-17}
Colisão (30 eV)	3×10^{-17}	7×10^{-17}	2×10^{-17}
Excitação Eletrônica	4×10^{-17}	1×10^{-16}	5×10^{-17}
Rotação	1×10^{-12}	1×10^{-11}	1×10^{-12}
Vibração	1×10^{-15}	5×10^{-15}	1×10^{-14}

O conjunto de resultados teóricos foram obtidos através do método multicanal de Schwinger (SMC, do inglês *Schwinger Multichannel Method*) [64–66], onde para pósitrons utilizamos a versão discutida em [67], e, para elétrons fizemos uso da sua versão com pseudopotenciais (SMCPP) [68] conduzidos de acordo com a estratégia MOB-SCI (*minimal orbital basis for single configuration interactions*) [69]. De forma bastante geral, o SMCPP consiste em uma aproximação variacional para o cálculo da amplitude de espalhamento. Este método permite o estudo de espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas de geometria arbitrária envolvendo processos elásticos e eletronicamente inelásticos. Os efeitos de polarização do alvo molecular, que representam a distorção da nuvem eletrônica da molécula devido a presença da partícula incidente do contínuo são incluídos de forma *ab initio* através de excitações virtuais do alvo. Uma das vantagens deste método reside no fato de que a função de onda de espalhamento não precisa satisfazer as condições de contorno para o comportamento no infinito, uma vez que estão incorporadas na função de Green. Esta característica faz com que seja possível expandir a função de onda de espalhamento em termos de funções de quadrado integrável. Os efeitos do acoplamento multicanal, para o caso do espalhamento de elétrons, são incluídos através da utilização da estratégia MOB-SCI.

Organização do texto

No capítulo 2, será abordado a fundamentação teórica utilizada para a obtenção dos presentes resultados desta tese. Os resultados para o espalhamento de pósitrons serão mostrados nos capítulos 3 e 4, onde no capítulo 3 serão mostrados os resultados da colisão com moléculas heterocíclicas (pirazina, uracila, para-benzoquinona e 1,4-difluorbenzeno) e, no capítulo 4 serão tratados os complexos de formaldeído na primeira parte e, na segunda parte, os resultados obtidos para os complexos de ácido fórmico.

O espalhamento de elétrons pela molécula de tiofeno, será mostrado no capítulo 5. Nesse capítulo será estudado a colisão elétron-tiofeno sobre diferentes perspectivas: efeito da polarização sobre o processo de excitação eletrônica, acoplamento multicanal, efeitos da microssolvatação sobre o espalhamento elástico e efeitos da microssolvatação sobre o processo de excitação eletrônica. No capítulo 6, é apresentada uma conclusão geral sobre os resultados obtidos até aqui.

Nos apêndices A, B, C, D, E e F são discutidos a descrição do alvo molecular, o Princípio Variacional de Schwinger e, outros assuntos relevantes na obtenção dos resultados de um processo de colisão partícula-alvo. O apêndice G traz um complemento ao capítulo 5, com informações sobre duas abordagens que foram importantes para o estudo da molécula de tiofeno (MOB-SCI e obtenção das estruturas microssolvatadas). E por fim, alguns outros resultados envolvendo a colisão de pósitrons por moléculas heterocíclicas serão apresentados, no apêndice H.

Descrição teórica

Esse capítulo tem como objetivo discutir a fundamentação teórica empregada na realização dos cálculos de espalhamento, sendo que alguns tópicos serão abordados em apêndices da presente tese e outros serão tratados no decorrer desse capítulo.

Antes da realização dos cálculos de espalhamento, é preciso descrever o alvo molecular. Para atacar tal problema, foi utilizado o método de Hartree-Fock e a aproximação de Born-Oppenheimer discutidos no Apêndice A. Feita a descrição do alvo, é necessário o entendimento do problema de espalhamento (partícula-molécula), no qual foi empregado o método multicanal de Schwinger (SMC), que é obtido como uma extensão do princípio variacional de Schwinger, apresentado no Apêndice B. Após a descrição do método, é preciso entender em que nível vamos tratar o problema de espalhamento, ou seja, levando em conta ou não os efeitos de polarização devido a interação da molécula alvo com a partícula incidente. Por fim, fenômenos interessantes observados na colisão (em baixas energias) de elétrons e pósitrons com moléculas, serão discutidos a fim de proporcionar ao leitor um entendimento prévio dos resultados que serão abordados ao longo da presente tese.

Nesse trabalho são empregadas as unidades atômicas, de modo que $\hbar = e = m_e = 1$ [70], sendo \hbar a constante de Planck (h) dividida por 2π , e a carga elementar e m_e a massa do elétron. A unidade de comprimento aqui usada é o raio de Bohr (a_0), a unidade usada para a seção de choque integral é raio de Bohr ao quadrado (a_0^2) e, ao comparar os resultados com os disponíveis na literatura, utilizamos a unidade angstrom ao quadrado (\AA^2) na seção de choque integral. A relação entre raio de Bohr e angstrom é dada por $a_0 = 0,5291 \text{ \AA}$. Para a energia de colisão entre a partícula incidente e a molécula alvo a unidade utilizada é elétron-volt (eV).

2.1 O problema do espalhamento

Essencialmente, a colisão se dá pelo direcionamento de um feixe de partículas (elétrons/pósitrons) contra um alvo. Tais partículas são espalhadas e informações sobre

a colisão são obtidas a partir das partículas coletadas por um detector localizado em uma região suficientemente afastada do alvo, o qual contabiliza partículas espalhadas por ângulo sólido $d\Omega$. O feixe de partículas é colimado e monoenergético, ou seja, o feixe possui uma largura pequena em torno de uma energia bem definida.

Quando o feixe incide em um gás, as moléculas do gás atuam como centros espalhadores, as chamadas moléculas alvo. Essas moléculas estão a grandes distâncias umas das outras quando comparadas com o comprimento de onda de de Broglie do elétron, logo podemos ignorar os efeitos de interferência entre as ondas espalhadas por elas. Esse gás também precisa ser de baixa densidade para que seja possível desprezar os efeitos de espalhamento múltiplo, ou seja, cada partícula do gás age como um centro espalhador independente, sendo então possível considerar apenas o caso de espalhamento de uma partícula incidente por uma molécula alvo. O processo de colisão de uma partícula incidente por uma molécula é ilustrado de forma esquemática na figura 2.1.

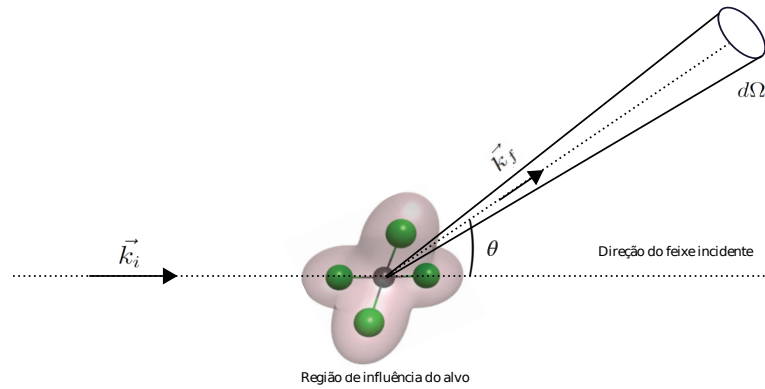


Figura 2.1: Representação esquemática do processo de espalhamento de uma partícula por uma molécula. A partícula incide com momento inicial \vec{k}_i e é espalhada com momento final \vec{k}_f . O detector é colocado fora do alcance do potencial da molécula coletando informações sobre o espalhamento dentro de um ângulo sólido $d\Omega$.

Cada um dos possíveis resultados do processo de colisão descrito acima é denominado canal. Para o estudo de elétrons e pósitrons temos as seguintes possibilidades de canais:

Elétrons	
elástico:	$e^- + E \rightarrow e^- + E$
inelástico:	$e^- + E \rightarrow e^- + E^*$
ionização:	$e^- + E \rightarrow 2e^- + E^+$
dissociação:	$e^- + (ED) \rightarrow e^- + E + D$
Pósitrons	
elástico:	$e^+ + P \rightarrow e^+ + P$
inelástico:	$e^+ + P \rightarrow e^+ + P^*$
ionização:	$e^+ + P \rightarrow P^+ + P_s$
aniquilação:	$e^+ + P \rightarrow P^+ + 2\gamma$
dissociação:	$e^+ + (PD) \rightarrow e^+ + P + D$

onde e^- (e^+) representa o elétron (pósitron) incidente e E (P) representa o alvo.

O espalhamento é dito elástico quando a partícula espalhada e o alvo permanecem com suas energias inalteradas. No canal inelástico o alvo tem seus estados eletrônico, vibracional ou rotacional modificados. No canal de ionização para o caso de pósitrons, o alvo pode ser ionizado pela formação do positrônio (P_s) e através da aniquilação.

No presente trabalho, além dos resultados do cálculo de espalhamento elástico de elétrons e pósitrons por moléculas, serão mostrados resultados de excitação eletrônica de moléculas por impacto de elétrons.

Os resultados de um processo de colisão são dados em termos de seções de choque (diferencial, total, etc.). Define-se seção de choque diferencial como sendo o número de partículas espalhadas, por unidade de tempo e por unidade de fluxo incidente, dentro de um ângulo sólido, $d\Omega$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(k; \theta, \phi). \quad (2.1)$$

Partindo da seção de choque diferencial, pode-se obter a seção de choque total da seguinte forma:

$$\sigma_{\text{total}}(k) = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}(k; \theta, \phi). \quad (2.2)$$

2.2 O Método Multicanal de Schwinger

O método multicanal de Schwinger é uma extensão do princípio variacional de Schwinger [71]¹ e foi desenvolvido para o estudo de espalhamento de uma partícula (elétron ou pósitron) de baixa energia por moléculas de geometria arbitrária. O Hamiltoniano de colisão de uma partícula por uma molécula é escrito como:

$$H_{N+1} = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V, \quad (2.3)$$

onde H_N é o Hamiltoniano eletrônico da molécula na aproximação de Born-Oppenheimer, T_{N+1} é o operador de energia cinética da partícula incidente e V é o potencial de interação entre a partícula incidente e a molécula alvo. O Hamiltoniano eletrônico, o operador energia cinética e o potencial são definidos, respectivamente, por:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.4)$$

$$T_{N+1} = -\frac{\nabla_{N+1}^2}{2}, \quad (2.5)$$

e

$$V = \pm \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_A|} \mp \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|}, \quad (2.6)$$

¹ Para maiores detalhes o leitor deve consultar o Apêndice B

onde \vec{r}_{N+1} é o vetor posição da partícula do contínuo, \vec{r}_i e \vec{r}_A são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos da molécula.

Na expressão para o potencial (equação (2.6)), os sinais superiores referem-se ao espalhamento de pósitrons (repulsão nuclear e atração eletrônica), e os inferiores, ao espalhamento de elétrons (atração nuclear e repulsão eletrônica).

A função de onda de espalhamento deve satisfazer à equação de Schrödinger

$$\hat{H}|\Psi\rangle = (E - H_{N+1})|\Psi\rangle = 0, \quad (2.7)$$

onde E é denominada a energia total da colisão.²

A equação de Lippmann-Schwinger é escrita como:

$$|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle + G_0^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.8)$$

onde $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle$ representa a função de onda de espalhamento do sistema de $(N+1)$ -partículas, $G_0^{(\pm)}$ é a função de Green da partícula livre e $|S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle$ é um autoestado do hamiltoniano H_0 , sendo dada pelo produto do estado inicial (final) do alvo ($\Phi_{i,f}$) e uma onda plana. $G_0^{(\pm)}$ e $|S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle$ são respectivamente escritos como:

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon}, \quad (2.9)$$

e

$$|S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle = |\Phi_{i,f}\rangle \otimes |e^{i\vec{k}_{i,f} \cdot \vec{r}_{N+1}}\rangle, \quad (2.10)$$

onde \vec{r}_{N+1} é a coordenada da partícula do contínuo.

Multiplicando a equação (2.8) pelo potencial V e rearranjando os termos, obtém-se:

$$A^{(\pm)}|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle. \quad (2.11)$$

Onde o operador $A^{(\pm)}$ tem a forma:

$$A^{(\pm)} = V - VG_0^{(\pm)}V. \quad (2.12)$$

No método multicanal de Schwinger³ a amplitude de espalhamento é escrita como⁴:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle \left(d^{-1} \right)_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.13)$$

² Lembrando que durante a colisão, a energia total deve se conservar:

$$E = E_i + \frac{k_i^2}{2} = E_f + \frac{k_f^2}{2}.$$

³ A expressão para a amplitude de espalhamento (equação (2.13)) é obtida através da forma bilinear do princípio variacional de Schwinger. O leitor pode consultar o Apêndice B para maiores detalhes.

⁴ Temos o fator multiplicativo como sendo igual a $-\frac{1}{2\pi}$, pois consideramos as constantes de normalização $\left(\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \right)$ de duas ondas planas ($S_{\vec{k}_i}$ e $S_{\vec{k}_f}$) explicitamente.

onde d_{mn} são elementos de matriz escritos da seguinte forma:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle. \quad (2.14)$$

Agora, para que as equações:

$$V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle = A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (2.15)$$

e

$$V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle = A^{(+)\dagger} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(-)} \rangle \quad (2.16)$$

sejam equivalentes⁵ a equação (2.11), deve satisfazer a:

$$A^{(-)\dagger} = A^{(+)}, \quad (2.18)$$

que é a condição de estabilidade variacional. Esta condição precisa ser satisfeita para que seja possível aplicar o princípio variacional no cálculo da amplitude de espalhamento. A condição será satisfeita quando o lado direito da equação (2.8) for antissimétrico, pois a função de onda $\Psi_{\vec{k}_{i,f}}$ é antissimétrica. Porém, como discutido em [72], é preciso incluir os autoestados do contínuo do alvo na função de Green (da equação (2.8)), assim teremos os lados direito e esquerdo da equação (2.8) antissimétricos. Para tal, vamos expandir a função de Green na base de autoestados de H_0 ⁶:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_N \int d^3k \frac{|\Phi_N \vec{k}\rangle \langle \Phi_N \vec{k}|}{E - E_N - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}, \quad (2.19)$$

onde a integral em \vec{k} é realizada sobre o momento da partícula livre. Pode-se ainda usar o fato de que $E = E_N + \frac{k_N^2}{2}$, e reescrever a equação (2.19) como:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_N \int d^3k \frac{|\Phi_N \vec{k}\rangle \langle \Phi_N \vec{k}|}{\frac{k_N^2 - k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (2.20)$$

A fim de contornar a dificuldade advinda da função de Green⁷, introduzimos um operador de projeção P , o qual projeta sobre os canais abertos do alvo, que pode ser

⁵ Onde a equação (2.16) é o conjugado hermitiano de:

$$\langle S_{\vec{k}_f}^- | V = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)}. \quad (2.17)$$

⁶ O símbolo

$$\sum_N$$

indica uma soma sobre os estados discretos da molécula e uma integral sobre os estados do contínuo da molécula.

⁷ A dificuldade mencionada se refere ao fato de que para garantir a antissimetização a função de Green é preciso incluir os estados do contínuo, como comentado no apêndice B.

escrito como na equação:

$$P = \sum_l^{abertos} |\Phi_l(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_l(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|, \quad (2.21)$$

sendo que estes canais são escolhidos de acordo com o problema a ser estudado.

Com o propósito remover a componente do contínuo da função de Green, aplicamos o operador de projeção P na equação de Lippmann-Schwinger, de forma a obter:

$$P|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_P^{(+)}V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.22)$$

sendo ainda, a função de Green projetada no espaço definido por P :

$$PG_0^{(\pm)} = G_P^{(\pm)} = \sum_l^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_l\vec{k}\rangle \langle \Phi_l\vec{k}|}{\frac{(k_l^2 - k^2)}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (2.23)$$

Multiplicando a equação (2.22) por V e fazendo algumas manipulações, chegamos à seguinte equação:

$$A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V|S_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (2.24)$$

onde definimos $A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V$. É importante notar que, na forma como o operador $A^{(+)}$ está escrito, perdemos a garantia de estabilidade variacional para a amplitude de espalhamento, pois em geral o operador VP não é mais hermitiano e, como consequência, $A^{(-)\dagger} \neq A^{(+)}$. Para resolver o problema descrito anteriormente, vamos construir uma nova expressão para o operador $A^{(+)}$ e, para isso, é preciso que recuperemos a informação contida no espaço complementar ao do operador P . Sendo assim, define-se um espaço complementar a P , dado pelo projetor $(1 - aP)$, onde a é um parâmetro que será definido mais tarde. Vamos inicialmente separar a função de onda em duas componentes, uma projetada nos canais abertos e outra recuperando os canais fechados, tendo a forma:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = aP|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1 - aP)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.25)$$

e exigir que $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ satisfaça a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \hat{H} [aP|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1 - aP)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle] = 0 \quad (2.26)$$

Utilizando a equação (2.22) na equação (2.26), obtemos:

$$\hat{H} [a(|S_{\vec{k}_i}\rangle + G_P^{(+)}V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle) + (1 - aP)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle] = 0. \quad (2.27)$$

Manipulando algebricamente a equação (2.27) e utilizando as relações abaixo [73]:

$$[H_0, P] = 0, \quad (2.28)$$

e

$$\hat{H}P|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \frac{1}{2}[\hat{H}_0P + P\hat{H}_0]|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - VP|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.29)$$

onde $\hat{H}_0 = E - H_0$, chegamos à seguinte equação:

$$A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V|S_{\vec{k}_i}\rangle, \quad (2.30)$$

sendo que agora:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a}\left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right]. \quad (2.31)$$

Das equações (2.31) e (2.30) vemos agora que a forma do operador $A^{(+)}$ satisfaz a condição de estabilidade variacional $A^{(-)\dagger} = A^{(+)}$ para todos os elementos de matriz envolvendo funções do espaço de quadrado integrável (L^2) e para qualquer valor de a . Porém, ao utilizarmos funções que não são da forma L^2 , a condição de estabilidade já não é mais satisfeita. O problema está contido no termo:

$$\frac{1}{a}\left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right]. \quad (2.32)$$

Nesse termo temos o operador de energia cinética T_{N+1} , o qual envolve dois orbitais de espalhamento (funções do contínuo) e, com isso, o operador \hat{H} deixa de ser hermitiano. Dessa forma o parâmetro a é determinado a partir da condição de que o operador descrito na equação (2.32) continue sendo hermitiano. Então, devemos impor que os elementos de matriz (apenas os termos que possuem \hat{H} são utilizados, pelo motivo descrito anteriormente) escritos da forma:

$$\langle\Psi_n^{(-)}|\frac{1}{a}\left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right]|\Psi_m^{(+)}\rangle, \quad (2.33)$$

sejam nulos para funções que não forem de quadrado integrável. Isso acontecerá (ver referências [64, 74] para maiores detalhes), quando o parâmetro a assumir o valor $a = 1$, quando estamos tratando espalhamento de pósitrons, e $a = N + 1$ quando estamos tratando de espalhamento de elétrons, e assim, a condição de estabilidade variacional é respeitada para todos os elementos de matriz.

Precisamos agora obter uma nova expressão para a amplitude de espalhamento. Para tal, vamos partir da equação (B.28) e expandir a função de onda ($|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$) em um conjunto conhecido de funções de base $\{|\chi_m\rangle\}$:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m(\vec{k}_i)|\chi_m\rangle, \quad (2.34)$$

e

$$\langle\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \sum_n a_n^*(\vec{k}_f)\langle\chi_n|. \quad (2.35)$$

O processo a ser realizado para a obtenção da amplitude de espalhamento é bem semelhante ao descrito no Apêndice B, para o caso de espalhamento por um potencial. Então, substituindo a expansão em termos da base $|\chi_m\rangle$ na equação (B.28) e impondo a condição de que a amplitude de espalhamento seja estacionária, obtemos a expressão para a amplitude de espalhamento que é escrita como:

$$f_{\vec{k}_i, \vec{k}_f} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (2.36)$$

os elementos de matriz d_{mn} são escritos como:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle. \quad (2.37)$$

Ainda, é preciso voltar a equação (2.31) e escrever a expressão do operador $A^{(+)}$ para o caso de elétrons e pósitrons. Como comentado, para o caso de espelhamento de elétrons o valor do parâmetro a é igual a $N + 1$. Então, substituindo o valor de a na equação (2.31), o operador $A^{(+)}$ assume a seguinte forma:

$$A_{\text{elet}}^{(+)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1} \left[\hat{H} - \frac{N+1}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.38)$$

De maneira análoga para o caso de espalhamento de pósitrons, onde o parâmetro a é igual a 1, o operador $A^{(+)}$ pode ser escrito como:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \left[\hat{H} - \frac{1}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (2.39)$$

e, a equação acima ainda, pode ser reescrita da seguinte forma⁸:

$$A_{\text{pos}}^{(+)} = Q\hat{H}Q + PVP - VG_P^{(+)}V. \quad (2.40)$$

onde foi utilizado a definição do operador Q , $Q = 1 - P$.

A partir da amplitude de espalhamento é possível calcular uma quantidade física chamada de seção de choque, a qual é definida como sendo uma razão entre o fluxo de partículas espalhadas e a densidade de fluxo entre as partículas incidentes. A amplitude de espalhamento dada na equação (2.36) se relaciona com a seção de choque diferencial obtida no laboratório (equação (2.2)), através da relação⁹:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(k; \theta, \phi) = |f_{(k; \theta, \phi)}|^2 = |f_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}|^2, \quad (2.41)$$

ou seja, a seção de choque diferencial pode ser escrita como sendo o módulo ao quadrado da amplitude de espalhamento.

⁸ Aqui foi empregado o uso de identidades $P^2 = P$ e $[\hat{H}_0, P] = 0$.

⁹ Para poder comparar os resultados calculados com os obtidos experimentalmente, é necessário escrever a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório. O leitor pode consultar o Apêndice C, da presente tese, para uma melhor explicação.

2.3 Nível de aproximação nos cálculos de espalhamento

Feita a descrição do método, precisamos discutir qual é a forma do conjunto de funções de base $|\chi_m\rangle$ empregada nos cálculos de espalhamento. Esse conjunto de funções $\{|\chi_m\rangle\}$ é chamado de espaço de configurações de $(N + 1)$ -partículas e cada função $|\chi_m\rangle$ é denominada configuração. O espaço de configurações define o nível de aproximação de um cálculo de espalhamento no método SMC. Geralmente, temos uma melhor descrição do espalhamento quando a função de onda tem grande flexibilidade, e essa flexibilidade é maior quanto maior for o espaço de configurações. Entretanto, quanto maior o espaço de configurações maior o custo computacional.

Nessa seção discutiremos os critérios de construção do conjunto de funções de base $|\chi_m\rangle$ em três cenários, são eles, para o cálculo de espalhamento de elétrons por moléculas, dentro do qual discutiremos o caso de cálculo elástico e excitação eletrônica e, por fim, o cálculo de espalhamento de pósitrons.

2.3.1 Elétrons

Cada configuração é obtida como um produto antissimetrizado de um estado do alvo e de uma função representando o elétron do contínuo, essa última denominada de orbital de espalhamento. A descrição de $|\chi_m\rangle$ no espalhamento elástico é realizada em dois níveis de aproximação, a aproximação estático-troca (SE, do inglês *static-exchange*) e aproximação estático-troca mais polarização (SEP, do inglês *static-exchange plus polarization*), discutidos a seguir.

2.3.1.1 Aproximação estático-troca

Na aproximação estático-troca, o operador de projeção P possui um único termo, o qual é dado pelo estado fundamental $|\Phi_0\rangle$ da molécula:

$$P = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|, \quad (2.42)$$

Os efeitos levados em consideração na aproximação estático-troca são o efeito coulombiano que contribui com um potencial estático atrativo (entre o elétron incidente e os núcleos que compõem a molécula) e o efeito de troca (entre o elétron incidente e um elétron da molécula, o qual advém da função de onda antissimétrica, a fim de respeitar o princípio da indistinguibilidade dos $(N + 1)$ -elétrons).

Nessa aproximação o espaço de configurações $|\chi_m\rangle$ é gerado da seguinte maneira:

$$|\chi_m\rangle = A_{N+1}|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (2.43)$$

onde $|\Phi_0\rangle$ corresponde ao estado fundamental da molécula ($|\Phi_0\rangle$ é obtido via método de Hartree-Fock), $|\phi_m\rangle$ é um orbital de espalhamento e A_{N+1} é o antissimetrizador de $(N+1)$ -partículas, que é escrito como:

$$A_{N+1} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \sum_{q=1}^{(N+1)!} \epsilon_q \mathbf{Q}, \quad (2.44)$$

aqui ϵ_q é o sinal de permutação e \mathbf{Q} é o operador de permutação. O spin total das configurações fica sendo $\pm 1/2$ (dubleto), uma vez que acoplamos o spin da molécula de camada fechada ($s = 0$, singleto) com o spin do elétron do contínuo ($m_s = \pm 1/2$). Nesta aproximação, é considerado apenas o estado fundamental da molécula para a descrição do alvo, pois não é levada em consideração a distorção da nuvem eletrônica do alvo devido à presença do elétron incidente. Ou seja, a molécula se mantém “congelada” durante e após a incidência do elétron. Esse nível de aproximação só é válido para energias tipicamente maiores do que 10 eV, pois nesse regime de energia os elétrons da molécula não têm tempo para se arranjar sob a presença do elétron do contínuo (elétron incidente). O elétron do contínuo passa tão rapidamente pela região do alvo que os efeitos da distorção da nuvem eletrônica da molécula podem ser desprezados.

Por outro lado, no regime de baixas energias, essa aproximação não descreve de forma adequada o problema de espalhamento, pois o elétron incidente passa mais lentamente pela região de interação com a molécula alvo, de forma que a distorção da nuvem eletrônica nessa situação é crucial para uma boa descrição do processo de espalhamento.

2.3.1.2 Aproximação estático-troca mais polarização

Na aproximação estático-troca mais polarização, além dos efeitos coulombiano e de troca, também consideramos o efeito de polarização do alvo devido à presença do elétron incidente. O operador P é o mesmo que da aproximação estático troca, ou seja

$$P = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|. \quad (2.45)$$

O espaço de configurações $|\chi_{im}\rangle$, por sua vez, é acrescido por configurações da seguinte forma:

$$|\chi_{im}\rangle = A_{N+1}|\Phi_i\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (2.46)$$

onde $|\Phi_i\rangle$ corresponde a uma excitação simples da molécula (i corre sobre todos os estados eletrônicos do alvo molecular, partindo do estado fundamental até um determinado estado excitado), $|\phi_m\rangle$ é um orbital de espalhamento e A_{N+1} é o antissimetrizador.¹⁰ Nesse espaço de configurações temos apenas a possibilidade de spin total, a saber $S = 1/2$ (pois acoplamos o spin da molécula $s = 0$ (singleto) ao spin do elétron do contínuo $s = 1/2$).

¹⁰ Convém notar que o espaço de configurações gerado na aproximação estático-troca mais polarização (equação 2.52) é acrescido daquele gerado na aproximação estático-troca (equação 2.43).

O efeito de polarização do alvo ocorre devido a repulsão coulombiana entre o elétron incidente e os elétrons do alvo. Ao se aproximar do alvo, o elétron do contínuo repele os elétrons da molécula, gerando um momento de dipolo induzido pela deformação da nuvem eletrônica do alvo. A deformação da nuvem eletrônica é levada em consideração através de excitações virtuais do alvo, assim, a função de onda fica mais flexível. Os estados $|\Phi_i\rangle$ são gerados por excitações simples do alvo, onde retira-se um elétron de um orbital ocupado (orbital de buraco) e este passa a ocupar um orbital vazio (orbital de partícula). Neste caso, as excitações do alvo podem ter estado total de spin singleto ou tripleto como já mencionado. O produto antissimetrizado de um estado excitado por um orbital de espalhamento gera uma configuração, onde esta é definida pelo conjunto orbital buraco + orbital de partícula + acoplamento singleto ou tripleto + orbital de espalhamento. Nos cálculos obtidos de acordo com essa aproximação são empregados orbitais diferentes dos orbitais virtuais pois estes não fornecem uma boa representação para estados excitados. Na presente tese, para o caso de espalhamento de elétrons, empregamos os orbitais virtuais melhorados (IVOs, do inglês *Improved Virtual Orbitals*) que estão descritos no Apêndice E.

2.3.1.3 Acoplamento multicanal

Agora o operador de projeção, P é escrito como:

$$P = \sum_{r=0}^{N_{open}} |\Phi_r\rangle\langle\Phi_r|, \quad (2.47)$$

neste caso, se torna necessária a inclusão dos N -possíveis estados finais do alvo molecular no operador de projeção P . De modo que agora, o espaço de configurações é formado da seguinte maneira:

$$|\chi_{rm}\rangle = A_{N+1}|\Phi_r\rangle \otimes |\phi_m\rangle, r = 0, \dots, N_{open}. \quad (2.48)$$

2.3.1.4 Acoplamento multicanal mais polarização

Além dos efeitos do acoplamento multicanal, são incluídos, nesta aproximação, os efeitos de acoplamento multicanal e de polarização do alvo molecular. O operador de projeção continua sendo escrito, como:

$$P = \sum_{r=0}^{N_{open}} |\Phi_r\rangle\langle\Phi_r|, \quad (2.49)$$

e o respectivo espaço de configurações:

$$|\chi_{im}\rangle = A_{N+1}|\Phi_i\rangle \otimes |\phi_m\rangle, i = 0, \dots, N_{open}. \quad (2.50)$$

onde i agora pode ser maior que o número de N_{open} canais abertos (além das excitações virtuais temos as excitações reais, nesse caso), dependendo da energia do elétron incidente.

2.3.2 Pósitrons

Para o caso de espalhamento de pósitrons, também temos dois níveis de aproximação, a saber, estático (S, do inglês *static*) e estático mais polarização (SP, do inglês *static plus polarization*). Porém, apenas os resultados dos cálculos que envolvem a aproximação estático mais polarização serão apresentadas no presente trabalho.

2.3.2.1 Aproximação Estática

Neste nível de aproximação são incluídos o termo de potencial estático, referente à interação da molécula com o pósitron incidente, e os efeitos de polarização da nuvem eletrônica. Então, as funções de base são escritas da seguinte forma:

$$|\chi_m\rangle = |\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (2.51)$$

onde $|\Phi_0\rangle$ representa o estado fundamental da molécula obtido em nível Hartree-Fock e $|\phi_m\rangle$ é uma função que representa o pósitron incidente.

2.3.2.2 Aproximação Estática mais polarização

A polarização é incluída de acordo com:

$$|\chi_{im}\rangle = |\Phi_i\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (2.52)$$

onde $|\phi_m\rangle$ é obtido por excitações virtuais simples do alvo a partir do estado fundamental. Nesse nível de cálculo, os orbitais virtuais empregados foram os orbitais virtuais modificados (MVOs, do inglês *Modified Virtual Orbitals*) descritos no Apêndice E.

Comparando as expressões que representam as funções de base, para o caso de elétrons e pósitrons, vemos que a função de pósitrons não contém o termo de antissimetização da função de onda. Tal termo não é necessário no caso de pósitrons, pois como o pósitron possui carga oposta à do elétron, os elétrons da molécula e o pósitron do contínuo são distinguíveis.

2.4 Acoplamento multicanal via estratégia MOB-SCI

Na aproximação de Hartree-Fock, o estado fundamental do alvo é escrito como um produto antissimétrico de orbitais moleculares expandidos em um conjunto de base de Gaussianas-Cartesianas. O mesmo conjunto de base é então empregado para representar estados excitados através da aproximação de IVOs [75].

A metodologia dos IVOs leva a uma melhor descrição de estados excitados, mas tem uma séria limitação. De fato, se estados singlete e tripleto são simultaneamente levados

em consideração em um mesmo cálculo, um desses estados poderá não ser descrito da devida maneira, uma vez que ambos são construídos com o mesmo orbital espacial. Ou seja, ao construir os orbitais do tipo IVO, devemos definir um certo orbital de buraco e um acoplamento de spin. Porém, excitações provenientes de outros orbitais de buraco e/ou envolvendo estados com acoplamento de spin diferentes daquele escolhido na montagem dos IVOs, acabam sendo descritas de forma inadequada.

Também ainda temos o fato de ter que estabelecer quais e quantos canais devem ser incluídos no projetor P (vide equação 2.49) de modo a levar em consideração os efeitos de acoplamento multicanal. A determinação de quais canais tornam-se energeticamente acessíveis ou não, é definida pelos limiares de excitação (*thresholds*) dos estados excitados envolvidos em um determinado cálculo de espalhamento. No entanto, apesar de parecer uma tarefa simples, o tratamento do acoplamento multicanal se torna bastante complicado, devido ao fato de que a maioria dos sistemas poliatômicos possui muitos estados eletrônicos e, como consequência, o número de canais abertos em um processo de excitação da molécula aumenta rapidamente a medida em que a energia do elétron incidente aumenta-. Contudo, seria praticamente impossível uma boa descrição do alvo molecular devido a limitação computacional relacionada ao número de canais que podem ser incluídos num determinado cálculo.

Para contornar as dificuldades descritas acima, em sua tese de doutorado a Professora Romarly Fernandes da Costa [69], propôs a utilização de uma base mínima de orbitais para o cálculo de interação de configurações para excitações simples do alvo molecular, desenvolvendo a estratégia chamada de MOB-SCI (do inglês, *minimal orbital basis for single-excitation configuration interactions*). Tal estratégia está muito consolidada na literatura, tendo sido aplicada com sucesso em diversos trabalhos e apresentando sempre ótimos resultados na descrição de sistemas de interesse.

Desde então, os efeitos do acoplamento multicanal no método SMC são incluídos através da utilização da estratégia MOB-SCI. A partir dessa estratégia é possível descrever os estados excitados do alvo molecular, que compõem o espaço de canais acoplados, com a utilização de uma base mínima de orbitais. Na prática, esta base mínima é constituída de um pequeno número de pares buraco-partícula (sendo que o buraco é um orbital inicialmente ocupado e que posteriormente, é deixado vazio pelo elétron que é promovido a um nível excitado, e a partícula, um orbital que passa ser ocupado por esse mesmo elétron) escolhidos de tal forma que o cálculo realizado de acordo com a aproximação MOB-SCI fornece resultados (autovalores de energias para os estados excitados explicitamente incluídos no cálculo de espalhamento) que reproduzem da melhor maneira possível aqueles obtidos em um cálculo de configuração de interação completa envolvendo excitações simples (*Full-Single CI*). A escolha para um conjunto específico de pares de buraco-partícula depende geralmente do número e/ou do tipo de estados excitados a serem descritos e pode

ser guiado por diferentes lógicas. Por exemplo, estes pares podem ser escolhidos de modo a incluir todos os estados excitados que se encontram presentes abaixo de um corte no valor de energia pré-determinado (ver, por exemplo, o procedimento adotado nas Refs. [76–78]) ou, como é o caso do presente trabalho, com o objetivo de descrever um ou mais estados excitados do alvo em particular.

2.5 Processos importantes na região de baixas energias

Nessa seção serão tratados alguns dos importantes processos que surgem da interação elétron/pósitron, na região de baixas energias, com um alvo molecular. Destacam-se as ressonâncias (que iremos tratar apenas para o caso de elétrons), mínimo de Ramsauer-Townsend e formação de estados virtuais/ligados.

2.5.1 Ressonâncias

Uma ressonância pode ocorrer durante o processo de espalhamento de um elétron por uma molécula. Um dos objetivos do estudo de colisões de elétrons por moléculas consiste em identificar e caracterizar essas ressonâncias. A ressonância essencialmente consiste na captura temporária do elétron incidente na região da molécula alvo [79], podendo ser classificada de acordo com o mecanismo de aprisionamento do elétron na molécula como ressonância de forma, de caroço excitado ou de Feshbach.

A ressonância de forma é assim chamada porque é a forma do potencial efetivo que aprisiona o elétron, onde o elétron incidente é capturado por um orbital vazio da molécula. Em regiões de baixas energias os orbitais virtuais desocupados possuem o caráter π^* e σ^* , então, o tipo de orbital que o elétron do contínuo ocupa é o que caracteriza uma ressonância. A ressonância de forma é dita como sendo de uma partícula e seu tempo de vida é na faixa de 10^{-15} à 10^{-10} segundos. A figura 2.2 é uma simples ilustração do processo de captura que dá origem a uma ressonância de forma.

O potencial efetivo $V_{efe} = V_0 + (\ell(\ell+1))/r^2$ é dado pela soma do potencial atrativo mais o termo de barreira centrífuga, ou em outras palavras, o potencial efetivo tem um poço atrativo, seguido de uma barreira repulsiva para grandes distâncias. O elétron do contínuo com uma energia E_1 é apenas espalhado e sente o potencial efetivo V_{efe} sem ser aprisionado. Já o elétron com energia E_2 pode tunelar e formar um estado ligado temporário no “poço efetivo” antes de retornar ao contínuo via tunelamento. Então dizemos que há formação de uma ressonância de forma.

Nos outros tipos de ressonância, de caroço excitado e de Feshbach, o aprisionamento do elétron também ocorre por um dos orbitais vazios da molécula, porém, acompa-

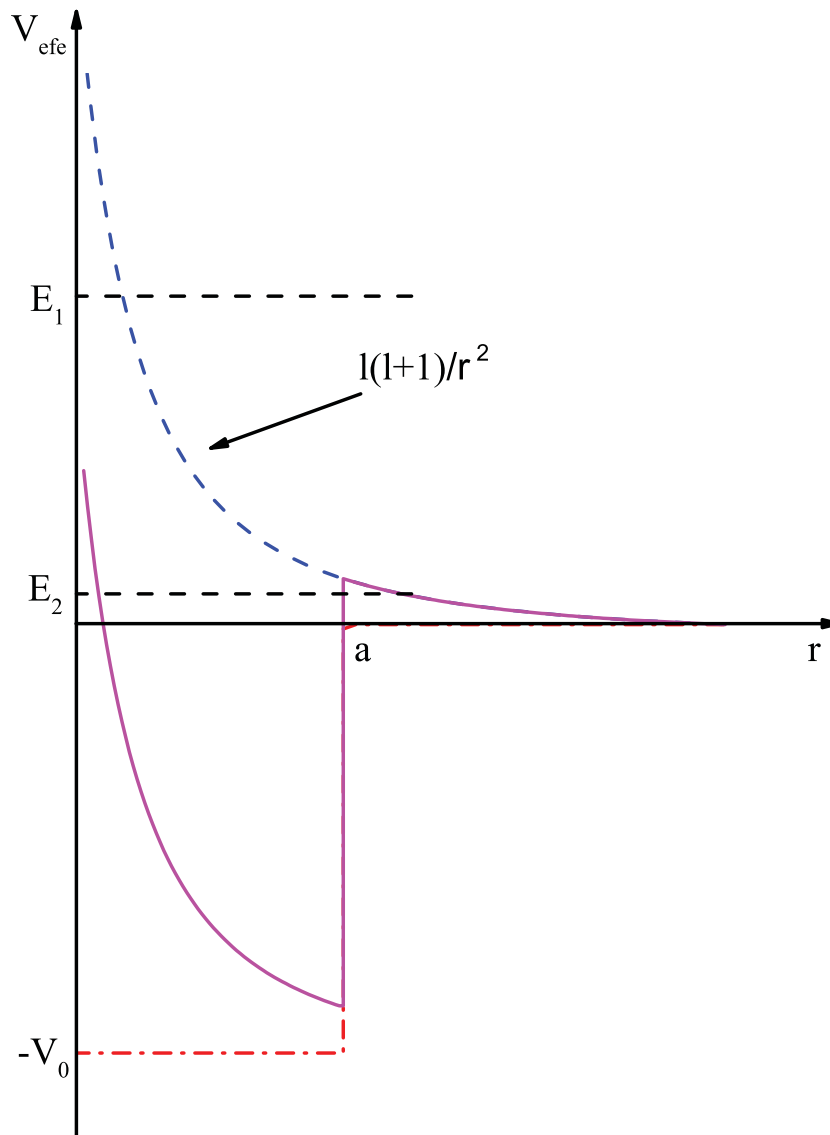


Figura 2.2: Esquema do comportamento do potencial efetivo no qual é formada a ressonância de forma. A barreira de momento angular é representada pela linha tracejada e o potencial efetivo é representado pela linha contínua, onde a corresponde a largura do poço e $-V_0$ a profundidade do poço. O elétron pode incidir com energias E_1 ou E_2 . Essa incidência é da direita para a esquerda, pois trata-se da coordenada radial.

nhado por uma excitação da molécula alvo, agora a ressonância é classificada como sendo de “muitas partículas”. Para o estado excitado, nesse caso chamado de estado pai, com energia abaixo do estado ressonante temos uma ressonância de carço excitado. Para o estado pai com energia acima do estado ressonante, temos uma ressonância de Feshbach, como pode ser visto no diagrama abaixo.

As ressonâncias são identificadas nas seções de choque elástica através de estruturas pronunciadas. A energia em que a estrutura está centrada, corresponde à energia da

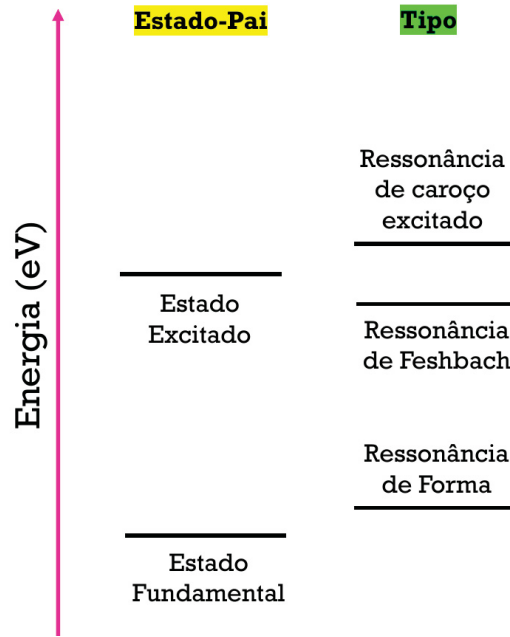


Figura 2.3: Representação esquemática dos tipos de ressonâncias. À esquerda os estados fundamental e um estado excitado do alvo molecular. À direita três tipos de ressonâncias associadas aos estados do alvo, a saber, de forma, de Feshbach e de caroço excitado.

ressonância (E_2). Essa estrutura tem uma certa largura, que está relacionada ao tempo de vida da ressonância. Através do princípio de incerteza de Heisenberg podemos obter uma relação para o tempo de vida da ressonância

$$\Delta E \Delta t \simeq \hbar. \quad (2.53)$$

Aqui ΔE corresponde à largura da ressonância Γ , Δt corresponde ao tempo de vida da ressonância τ , e \hbar é a constante de Planck sobre 2π .

Então, pela relação de incerteza

$$\Gamma \tau \simeq \hbar \quad \Rightarrow \quad \tau \simeq \frac{\hbar}{\Gamma} \quad (2.54)$$

onde vemos, de uma maneira geral, que em regiões de energias mais baixas, a forma da ressonância na seção de choque será mais fina e intensa, pois seu tempo de vida será maior [80].

2.5.2 Mínimo de Ramsauer-Townsend

O mínimo de Ramsauer-Townsend (RT) já foi verificado tanto do ponto de vista do espalhamento de pósitrons como de elétrons. É observado quando ocorre o balanceamento de um potencial atrativo com um potencial repulsivo. No exato ponto de energia, em que o potencial passa de atrativo para repulsivo, a autofase da onda-s passa por zero, mudando

de sinal (de positiva para negativa) e anulando a seção de choque parcial correspondente a esta onda.

A seção de choque de uma onda parcial é escrita pela seguinte equação

$$\sigma(k) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_{\ell}(k), \quad (2.55)$$

onde $\sigma_{\ell}(k)$ é escrito como sendo

$$\sigma_{\ell}(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_{\ell}(k). \quad (2.56)$$

Na equação acima k representa o módulo do vetor de onda da partícula incidente e $\delta_{\ell}(k)$ é a autofase correspondente a onda parcial ℓ .

Em regiões de baixas energias, onde apenas $\ell = 0$ contribui para a seção de choque, a equação (2.55) assume a forma:

$$\sigma(k) = \sigma_{\ell=0}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0(k). \quad (2.57)$$

analisando a equação acima é possível notar que a seção de choque parcial será anula quando $\sin(\delta_0) = 0$.

O mínimo RT aparece na aproximação estático-troca mais polarização, no caso de elétrons e, na aproximação estática mais polarização, no caso de pósitrons.

O potencial para elétrons é escrito da forma:

O potencial para pósitrons é escrito da forma:

$$V = V_{\text{estático}} + V_{\text{troca}} + V_{\text{polarização}}$$

$$V = V_{\text{estático}} + V_{\text{polarização}}$$

Para elétrons temos que o potencial resultante V é a soma de dois potenciais atrativos (estático e de polarização) com o potencial repulsivo (troca). No caso de pósitrons o potencial estático é repulsivo e o potencial de polarização é atrativo. Ou seja, para elétrons os potenciais estático e de polarização são cancelados com o potencial de troca, e, para pósitrons, os potenciais estático e de polarização, são cancelados, na ocorrência do mínimo de RT.

2.5.3 Estado Virtual

Para alguns sistemas na região de bem baixas energias ($E < 1$ eV), a seção de choque pode apresentar um rápido crescimento. Esse é um comportamento característico de um estado virtual, sendo este um estado quase ligado que é formado no limite $E \rightarrow 0$. Em baixas energias de incidência a onda-s domina a seção de choque, por essa razão a análise de estado virtual é feita apenas para essa onda. Essa análise é feita através da

autofase da onda- s (que deve tender a $\frac{\pi}{2}$) e do cálculo do comprimento de espalhamento, o qual pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\alpha = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k} \tan[\delta_0(k)]. \quad (2.58)$$

Na equação acima $\tan[\delta_0(k)]$ corresponde à tangente da autofase, logo, é possível analisar o comprimento de espalhamento na regiões de baixas energias, e, um esquema dessa análise pode ser observado na figura 2.4.

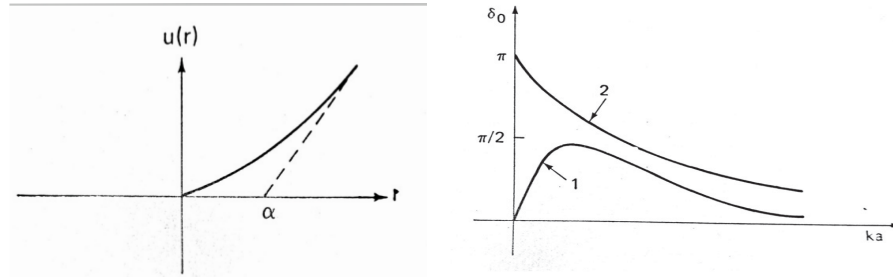


Figura 2.4: Representação esquemática do significado geométrico do comprimento de espalhamento α (à esquerda). Comportamento da autofase da onda- s (à direita). A curva representada por 1 corresponde a um potencial que não suporta um estado ligado e a curva representada por 2 refere a um potencial que suporta um estado ligado (retirado da referencia [80]).

Dependendo da inclinação da curva da autofase da onda- s em combinação com a análise do comprimento de espalhamento, é possível obter informações se o sistema apresenta um estado ligado ou virtual, como pode ser visto na tabela 2.1

Tabela 2.1: Análise de estados - virtual ou ligado.

Inclinação onda- s	Comprimento de espalhamento	Estado
Positiva	$\alpha < 0$ - negativo	Estado Virtual
Negativa	$\alpha > 0$ - positivo	Fracamente Ligado

A energia em que ocorre o estado ligado ou virtual, pode ser estimada através da equação [23]:

$$\varepsilon_0 = \pm \frac{\kappa^2}{2}, \quad (2.59)$$

onde o sinal positivo corresponde à energia do estado virtual e o sinal negativo à energia do estado ligado. O parâmetro κ está associado a autofase por meio da relação $\kappa = \frac{1}{\alpha}$.

Espalhamento de Póstrons por Compostos Heterocíclicos

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos de seções de choque de espalhamento por impacto de póstrons de baixa energia por moléculas heterocíclicas derivadas das moléculas de benzeno e pirimidina (figuras 3.1a e 3.1b), são elas a pirazina, a uracila, a para-benzoquinona e a 1,4-difluorbenzeno. Os resultados foram obtidos empregando o método multicanal de Schwinger [67] na aproximação estática mais polarização (SP). Os compostos heterocíclicos têm importantes aplicações, que vão desde a síntese de compostos orgânicos até a produção de pesticidas. Além disso, muitos sistemas moleculares presentes na natureza possuem compostos heterocíclicos entre seus constituintes básicos como, por exemplo, a clorofila, a vitamina B₁₂ e a biotina. Os resultados obtidos para os diferentes sistemas considerados neste capítulo, serão discutidos em maiores detalhes nas respectivas seções.

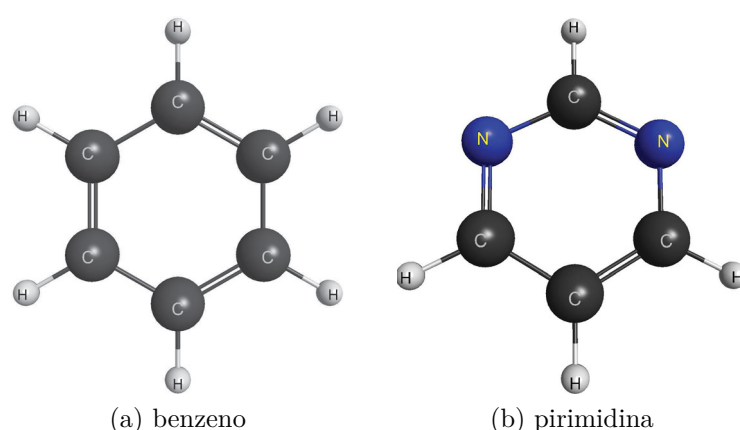


Figura 3.1: Estrutura geométrica das moléculas de benzeno e pirimidina (gerada com MacMolPlt [34]).

3.1 Pirazina

A molécula de pirazina ($C_4H_4N_2$) é um excelente protótipo para simulações que contemplam o caminho do pósitron. Assim como a pirimidina (figura 3.1b), a pirazina é um aza-derivado do benzeno (figura 3.1a), obtida através da substituição de dois grupos C-H por dois átomos de nitrogênio nas posições 2 e 5, como pode ser visto na figura 3.2. Esses dois isômeros possuem uma grande relevância biológica e apresentam propriedades físico-químico muito semelhantes.

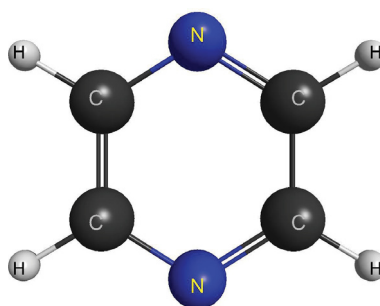


Figura 3.2: Estrutura geométrica da molécula de pirazina (gerada com MacMolPlt [34]).

Do ponto de vista de resultados de espalhamento de pósitron não existem, até o presente momento, dados, teóricos ou experimentais, envolvendo a molécula de pirazina. Já na perspectiva do espalhamento de elétrons, existem alguns trabalhos na literatura sobre esse sistema. Na teoria há trabalhos de seção de choque elástica reportados por Winstead e McKoy [81,82], usando o método SMC, e por Mašín e Gorfinkiel [83] empregando o método matriz-R. Com relação a resultados experimentais existem medidas de seção de choque elástica, através da técnica de fluxo relativo, que foram realizadas por Palihawadana *et al.* [84].

Os resultados aqui apresentados, para a molécula de pirazina, foram obtidos na aproximação estática mais polarização (SP) dentro do grupo pontual da molécula pirazina, D_{2h} o qual possui oito representações irredutíveis: A_g , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} , A_u , B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} . Foi empregada a geometria otimizada obtida com o pacote GAMESS [85] e teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2), utilizando o conjunto de base $DZV++(2d,1p)$ ¹. Essa mesma base foi aplicada aos cálculos de espalhamento. Para levar em conta os efeitos de polarização, foram empregados os orbitais do tipo MVOs [86], obtidos à partir do operador de Fock com carga +6, para representar os orbitais de partícula e de espalhamento.

Foram considerados, então, todos os orbitais de valência ocupados como orbitais de buraco, além de diferentes números de orbitais de partícula. Os orbitais de espalhamento foram escolhidos em três diferentes níveis de polarização, a saber, SP1, SP2 e SP3.

¹ *Double Zeta Valence*; ++: funções difusas do tipo *s* e do tipo *p* no átomo pesado e função difusa do tipo *s* no átomo de hidrogênio.

No esquema SP1 foram empregados os 50 MVOs de mais baixa energia como orbitais de partícula e 71 MVOs como orbitais de espalhamento, dando um total de 53496 CSFs. Em SP2 60 MVOs foram utilizados como orbitais de partícula e 81 MVOs como orbitais de espalhamento, resultando em 73068 CSFs. E por fim, em SP3, foram utilizados 75 MVOs como orbitais de partícula e 96 MVOs como orbitais de espalhamento, dando um total de 108174 CSFs. O número de cada configuração por simetria está na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Número de funções de configurações por simetria para cada esquema de polarização dentro do grupo pontual D_{2h} .

Esquema	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}	Total
SP1	7208	7082	6181	6241	6148	6274	7179	7111	53496
SP2	10003	9861	8291	8383	8296	8403	9983	9881	73068
SP3	15188	15083	11861	11955	11857	11956	15187	15087	108174

A figura 3.3 apresenta a seção de choque integral obtida nos três níveis de polarização, SP1 (curva vermelha - tracejada), SP2 (curva azul - tracejada ponto) e SP3 (curva verde - cheia), para energias de até 10 eV. As curvas, com os diferentes níveis de polarização, apresentam bastante semelhança qualitativa, a grande diferença é na magnitude.

Os resultados referentes ao cálculo SP3 exibem uma maior magnitude, mostrando que esse nível é o qual melhor descreve os resultados para esse sistema, dentro dos cálculos realizados. Tal conclusão pode ser obtida ao comparar com os resultados disponíveis na literatura. Os presentes resultados são comparados com os resultados experimentais e teóricos para as moléculas de benzeno [87–89] e pirimidina [90–92]. Como já mencionado, até o presente momento, não existem dados na literatura para o espalhamento de pósitrons tendo a pirazina como molécula alvo, então os dados calculados foram comparados com os resultados de moléculas semelhantes.

Comparando os presentes resultados de seção de choque integral, com os calculados por Barbosa *et al.* para as moléculas de pirimidina [92] e benzeno [89], é observado um bom acordo com os dados reportados para a molécula de benzeno, tanto qualitativamente como quantitativamente. Por outro lado, tal acordo quantitativo, não pode ser observado para a molécula de pirimidina. A discrepância mencionada vem do fato de que a molécula de pirimidina possui um momento de dipolo permanente de 2,33 D [92] e, por esse motivo, a seção de choque possui uma magnitude maior do que as moléculas de benzeno e pirazina, embora possuam estruturas geométricas bastante semelhantes.

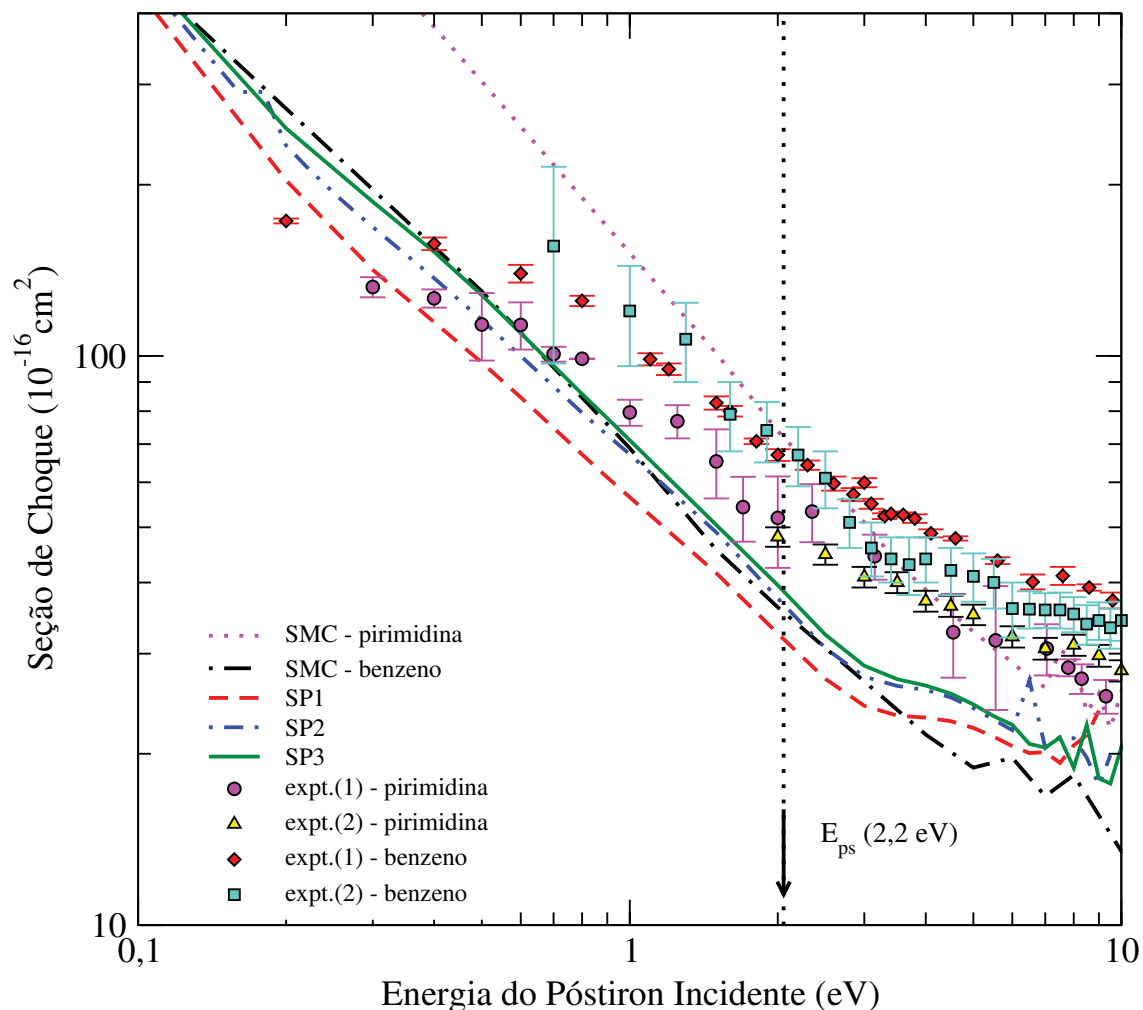


Figura 3.3: Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons pela molécula de pirazina. SP1 (curva vermelha - tracejada), SP2 (curva azul - tracejada ponto) e SP3 (curva verde - cheia). Em linha magenta e linha pontilhada preta, estão os resultados elásticos calculados através do SMC para as moléculas de pirimidina (SP+Born) [92] e benzeno [89]. Medidas experimentais para a pirimidina: seção de choque quase elástica de Palihawadana *et al.* [90]: triângulos em amarelo; TCS de Zecca *et al.* [91]: círculos em magenta. Resultados experimentais para o benzeno: TCS de Zecca *et al.* [87]: diamantes em vermelho e TCS de Sueoka *et al.* [88]: quadrados em ciano.

A linha vertical pontilhada, na figura 3.3, indica a abertura do canal de formação do positrônio (E_{Ps}), a qual ocorre em aproximadamente 2,2 eV. O positrônio é um pseudo-átomo que é formado na colisão pósitron-molécula. Durante a colisão o pósitron do contínuo pode ter energia suficiente para capturar um dos elétrons da molécula alvo, formando assim o composto e^+e^- . É importante mencionar que, o método SMC não inclui o canal de formação de positrônio², logo, não é esperando acordo entre a ICS elástica e a seção de choque total (TCS, do inglês *Total Cross Section*) acima da energia de abertura desse canal.

² O SMC pode descrever o positrônio virtual.

A energia em que acontece a abertura do canal P_s pode ser estimada pela equação:

$$E_{P_s} = IP - 6,8 \text{ eV} \quad (3.1)$$

onde IP é a energia do potencial de ionização da molécula de pirazina e 6,8 é a energia do estado fundamental do P_s ³. Para IP foi utilizada o valor experimental de 9 eV, conforme a Ref. [93].

A fim de ter acesso à informação de qual simetria mais contribui para a seção de choque integral, foram investigadas as seções de choque por decomposição de simetria dentro do grupo pontual D_{2h} , e os resultados são mostrados na figura 3.4. Assim como visto na figura 3.3, o nível de polarização SP3 é o que melhor descreve o problema de espalhamento do alvo em questão. A simetria A_g é a simetria que contribui mais significativamente para a seção de choque integral, nos três níveis de polarização. As outras sete simetrias apresentam contribuições bem menores frente a essa simetria. Os picos presentes nas simetrias A_u , B_{1g} , B_{1u} , B_{2g} , B_{2u} , B_{3g} e B_{3u} , são estruturas provenientes da barreira de momento angular.

³ O Hamiltoniano do positrônio é equivalente ao do átomo de hidrogênio, exceto em relação à massa, onde para o átomo de positrônio é utilizado o conceito de massa reduzida. Por conta desse termo, a energia do estado fundamental do P_s é igual à 6,8 eV.

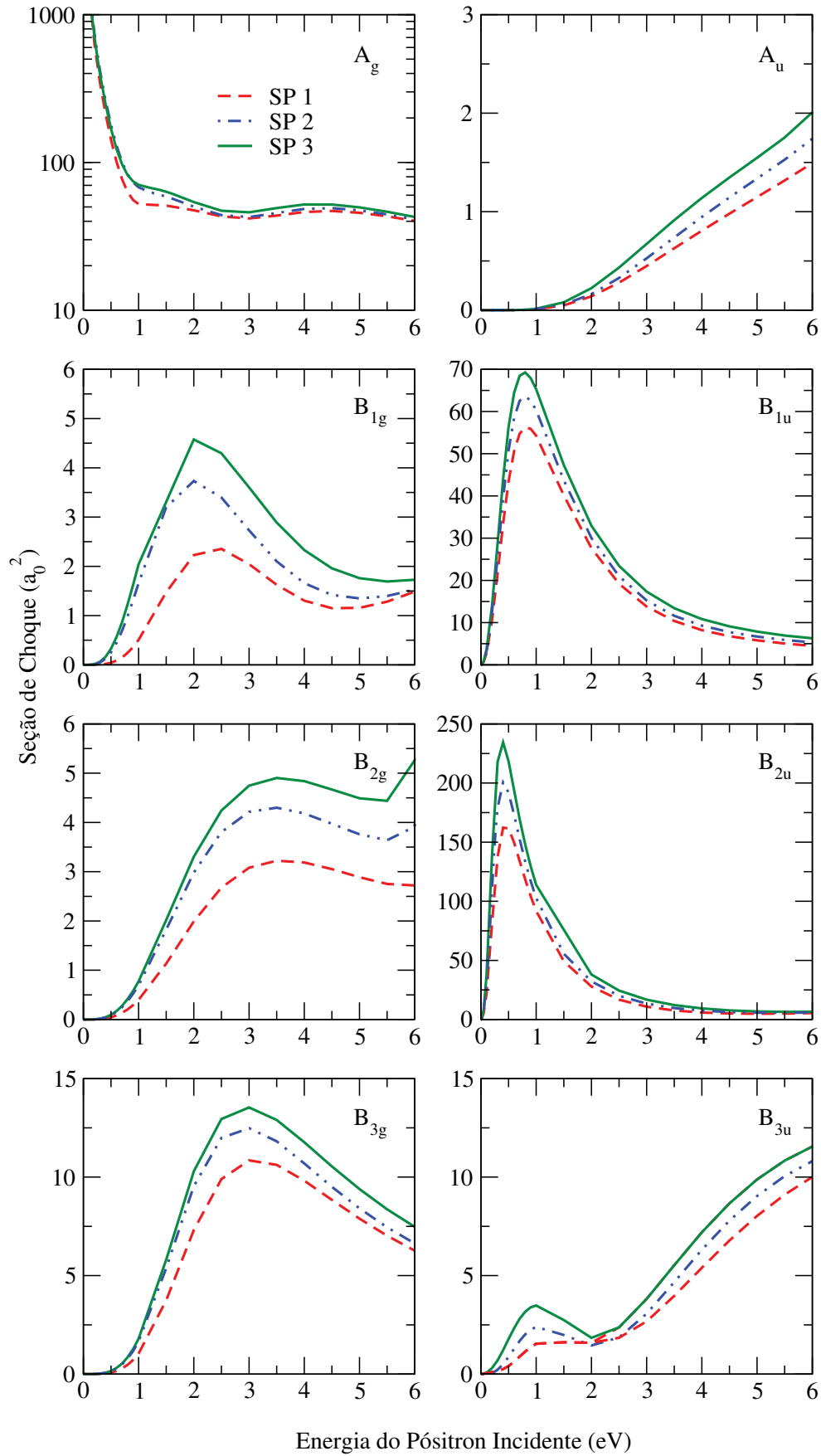


Figura 3.4: Decomposição por simetria da seção de choque integral da molécula de pirazina de acordo com o grupo pontual D_{2h} .

Nota-se, na simetria A_g , um comportamento bastante interessante em baixas energias, uma subida abrupta. Essa é uma característica apresentada por alvos que possuem momento de dipolo permanente, e, como já mencionado, o momento de dipolo da molécula de pirazina é igual zero. Para identificar a física por trás desse comportamento, foi investigada a seção de choque da onda-s (ou seja, $\ell = 0$) e sua respectiva autofase, e os resultados estão apresentados na figura 3.5.

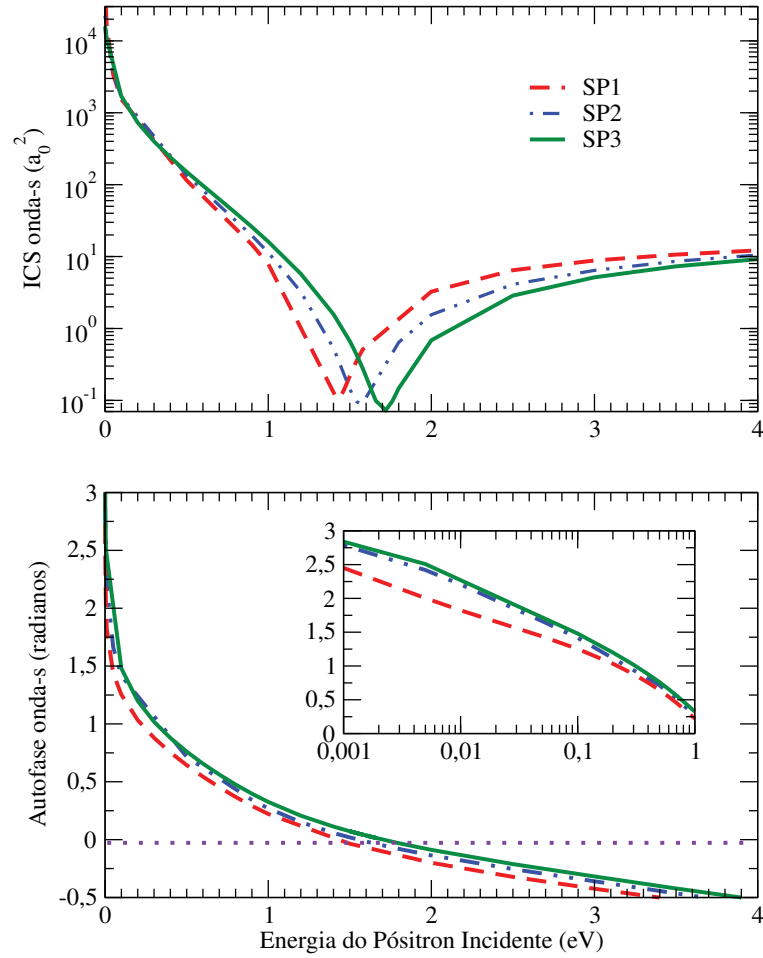


Figura 3.5: Seção de choque integral da onda-s (painel superior) e sua respectiva autofase (painel inferior) para a molécula de pirazina.

A fim de calcular o comprimento de espalhamento da pirazina, que é uma quantidade importante na descrição de estados virtual/ligado, se fez uso das equações de Morrison [94], como já descrito no capítulo 1. O comprimento de espalhamento calculado para SP3 é $+32,9 a_0$, o qual indica a presença de um estado ligado entre o alvo e a partícula incidente. Os valores para SP1 e SP2 são $+69,1 a_0$ e $+42,4 a_0$, respectivamente. No painel inferior, da figura 3.5, observa-se que a inclinação da autofase da onda-s tende a π quando a energia vai à zero, o que também é um indicativo de que a molécula de pirazina suporta a existência de um estado ligado.

A energia do estado ligado pode ser obtida por meio da seguinte relação:

$$\varepsilon_0 = -\frac{\kappa^2}{2}, \quad (3.2)$$

onde o parâmetro $\kappa = \frac{1}{\alpha}$. Os valores calculados para a energia do estado ligado associados com os respectivos comprimentos de espalhamento são mostrados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Comprimento de espalhamento, (α) (em unidades de a_0), e energia do estado ligado, ε_0 (em meV), para cada esquema de polarização.

Esquema	α	ε_0
SP1	69,1	2,8
SP2	42,4	7,6
SP3	32,9	12,6

Ainda na figura 3.5 é observado, no painel superior, que a seção de choque apresenta um mínimo bem pronunciado, o qual pode ser associado a um mínimo de Ramsauer-Townsend (RT). Olhando a autofase, na energia correspondente ao mínimo, nota-se que esta passa por zero, indicando que o potencial de interação passa de atrativo para repulsivo quando este vai de baixas para altas energias.

Também é perceptível que a posição, na qual ocorre o mínimo-RT, move-se para mais altas energias na medida em que o nível de polarização aumenta. No nível SP1 o mínimo se encontra em torno de 1,4 eV, em SP2 em 1,5 eV, e por fim, em SP3, o mínimo está localizado em 1,7 eV. Esse comportamento está associado com o fato de que, ao melhorar a descrição da polarização, o potencial (o qual é a combinação do potencial atrativo, vindo da polarização, com o potencial estático, que é repulsivo) se torna mais atrativo, levando o mínimo para mais altas energias.

As seções de choque diferenciais são apresentadas na figura 3.6. As DCSs obtidas nos três níveis de polarização SP1, SP2 e SP3, foram comparadas nas energias de 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV e 6 eV. Uma diferença perceptível pode ser vista a baixos ângulos de espalhamento. Nessa região a seção de choque obtida no nível SP3, possui uma magnitude maior do que a obtida no cálculo SP1. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o longo alcance do potencial de polarização é melhor descrito em SP3.

Nessa figura também, para fins de comparação, são mostrados os resultados calculados de Barbosa *et al.* para as moléculas de pirimidina [92] e benzeno [89]. Os resultados para a pirazina mostram um bom acordo qualitativo com os resultados de Barbosa *et al.* [92], exceto para baixos ângulos de espalhamento para a molécula de pirimidina, onde as DCSs sofrem um aumento na magnitude devido ao longo alcance do potencial de dipolo.

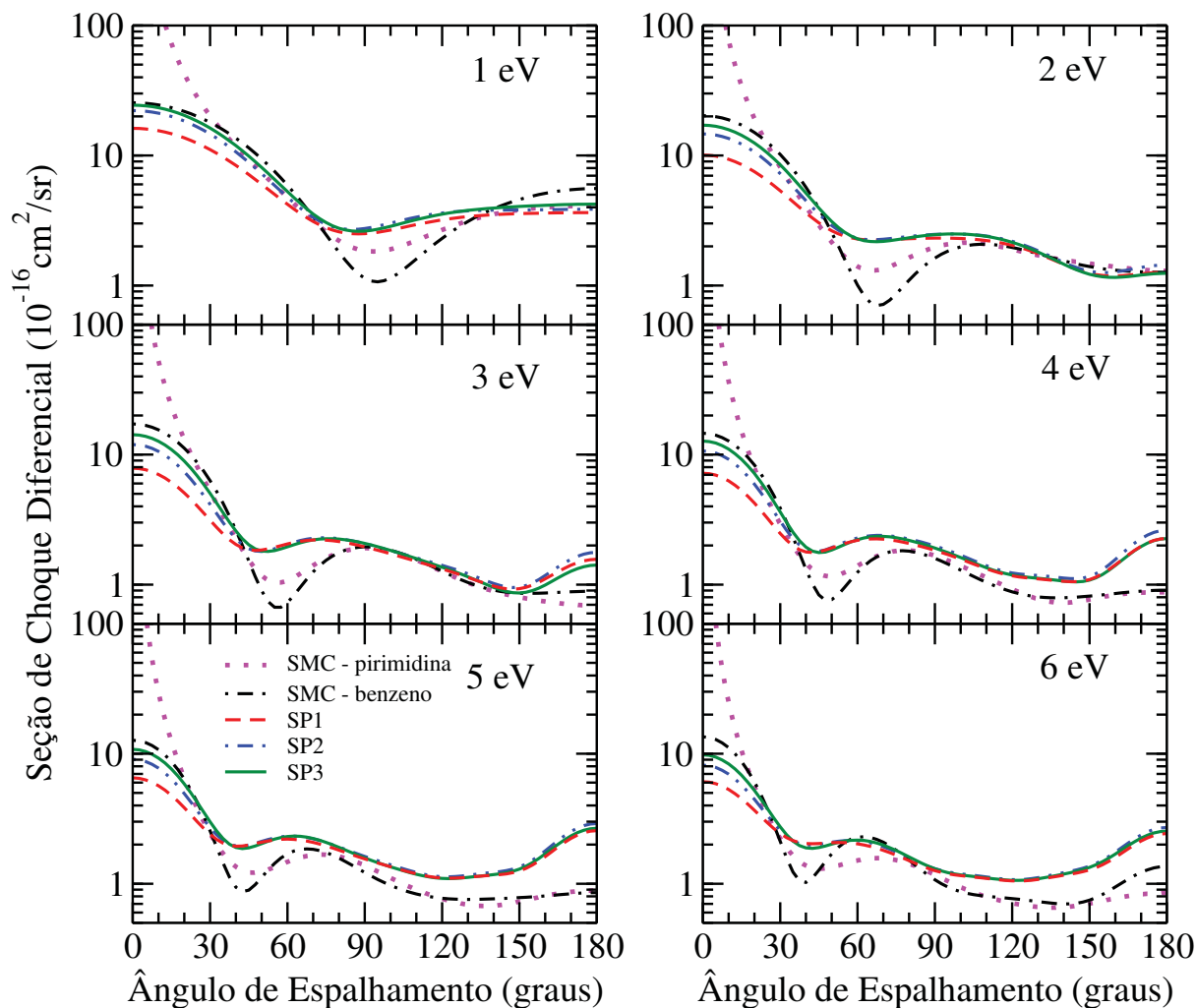


Figura 3.6: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de pósitrons por pirazina em energias de 1 eV, 2 eV, 3 eV, 4 eV, 5 eV e 6 eV. Os presentes resultados foram comparados com os dados disponíveis na literatura calculados por Barbosa *et al.* para as moléculas de benzeno [89] e pirimidina [92].

Por fim, nas energias de 1 eV, 3 eV e 6 eV, as DCSs calculadas para a molécula de pirazina, foram comparadas com resultados experimentais disponíveis na literatura de Palihawadana *et al.* [90], para a molécula de pirimidina, como pode ser observado na figura 3.7. Os resultados medidos estão dobrados, ou seja, $DCS(\theta) + DCS(180^\circ - \theta)$ com θ indo de 0° à 90° . A seção de choque diferencial experimental, para ângulos maiores que 90° é a soma da DCS em θ com a DCS de $180 - \theta$. O que acontece é que os pósitrons espalhados para ângulos maiores são refletidos, podendo assim voltar a célula de gás [95–97]. Por conta disso, também foram exibidas as presentes DCSs, calculadas no nível SP3, na forma dobrada, e, os resultados apresentam uma bom acordo qualitativo, principalmente em torno de 6 eV.

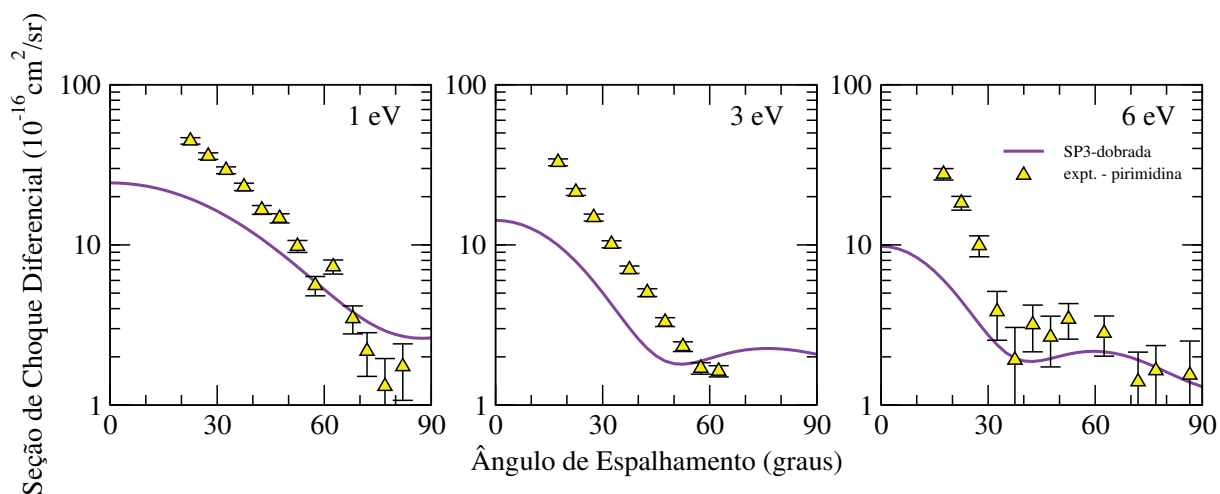


Figura 3.7: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de pósitrons por pirazina em energias de 1 eV, 3 eV e 6 eV. Os presentes resultados foram comparados com os dados disponíveis na literatura medidos por Palihawadana *et al.* [90] para a molécula de pirimidina.

3.2 Uracila

A uracila ($C_4H_4N_2O_2$) é uma das quatro biomoléculas que constituem as nucleobases do RNA e, assim como as moléculas de timina e citosina, é uma derivada da pirimidina (figura 3.1b), como podemos ver na figura 3.8. Esse sistema tem sido amplamente estudado, tanto do ponto de vista de elétrons como de pósitrons. A grande relevância de se adquirir dados de seções de choque de pósitrons para esse sistema vem do fato de que são dados necessários para o estudo do caminho do pósitrons no corpo humano.

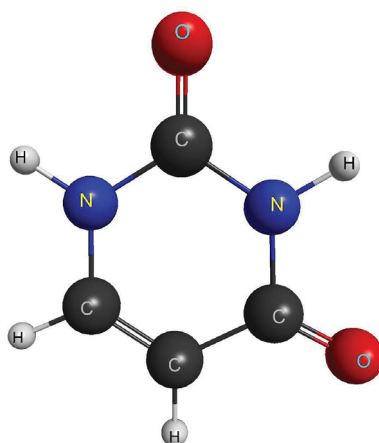


Figura 3.8: Estrutura geométrica da molécula de uracila (gerada com MacMolPlt [34]).

Na literatura encontram-se disponíveis resultados de seção de choque total, obtidos utilizando a técnica de transmissão de feixe, a qual foi determinada por Surdutovich *et al.* [39] para energias entre 1 a 30 eV. Anderson *et al.* [40] apresentam resultados medidos, na faixa de energia de 1 a 180 eV, de seções de choque total, de formação de positrônio e, ainda, resultados de seções de choque diferenciais elásticas. Nesse trabalho ainda, a parte teórica é contemplada por meio de resultados de seções de choque empregando a abordagem de modelo de átomo independente (IAM-SCAR). Por fim, o trabalho de Franz *et al.* [41], que através da aproximação de espalhamento quântico, calculou seções de choque rotacionais elásticas e inelásticas, e seções de choque inelásticas vibracionais.

Os cálculos de espalhamento apresentados nessa seção foram calculados empregando o método multicanal de Schwinger, dentro da aproximação estático mais polarização (SP) no grupo C_s , o qual apresenta duas representações irredutíveis: A' e A'' . Esse é o grupo pontual da molécula de uracila. A geometria empregada nos cálculos foi a otimizada através da base DZV++(2d,1p) e teoria de perturbação MP2. A mesma base foi utilizada nos cálculos de espalhamento. Na polarização foram empregados orbitais do tipo MVOs [86], gerados num campo de carga +6. A molécula de uracila possui 58 elétrons e 29 orbitais duplamente ocupados. O nível de polarização empregado nos presentes cálculos incluem todos orbitais ocupados de valência como orbitais de buraco, um total de 21 orbitais, 30 MVOs de mais baixa energia como orbitais de partícula e 59 como orbitais

de espalhamento. Com esse critério foram obtidas 20779 configurações para a simetria A' e 16599 para a simetria A'' , dando um total de 37378 configurações.

A molécula de uracila, ao contrário dos outros sistemas estudados no presente capítulo, possui momento de dipolo permanente, e este foi calculado em 4,87 D, o qual é aproximadamente 23% maior do que o valor utilizado na referência [40], que era de 3,78 D. Devido à base empregada nos cálculos de espalhamento, os efeitos de longo alcance do potencial de dipolo são truncados. Isso acarreta que as ondas parciais de ℓ 's maiores não são descritas da forma correta. Esse problema é contornado via primeira aproximação de Born. Para maiores detalhes dessa correção, o leitor deve consultar o apêndice F.

Os valores dos ℓ_{SMC} empregados para contornar os efeitos de longo alcance do dipolo, estão listados na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Valores de ℓ_{SMC} empregados na inclusão dos efeitos de longo alcance causados pelo momento de dipolo permanente do alvo molecular.

ℓ_{SMC}	Energia (eV)
1	0,5 – 1,2
2	1,3 – 2,4
3	2,5 – 2,8
4	2,9 – 4,9
5	5,0 – 6,5
6	6,6 – 10,0

As seções de choque integrais calculadas para o espalhamento elástico de pósitrons por uracila são apresentadas na figura 3.9. Os resultados são mostrados nas aproximações SP (curva preta - tracejada) e SP+Born (curva verde clara - cheia), para energias até 10 eV. Nessa mesma figura, a linha vertical em 2,7 eV, indica a energia de abertura do canal de formação do positrônio, a qual foi calculada através da equação (3.1). O valor empregando a energia do potencial de ionização foi de 9,5 eV, de acordo com a Ref. [98].

Os resultados calculados são comparados com os dados experimentais de seção de choque total disponíveis na literatura [39,40]. Os dados de seções de choque total medidos por Anderson *et al.* [40] foram apresentados com e sem correção de um fator de escala. Segundo os autores, os resultados medidos para a uracila são um tanto imprecisos, o que fez com que as medidas de seções de choque fossem normalizadas com os resultados calculados através do método IAM-SCAR em 150 eV, obtendo assim um fator de escala apropriado para corrigir os dados medidos. Na figura 3.9 os resultados corrigidos estão representados pelos triângulos em ciano e os resultados sem correção estão pelos diamantes em magenta.

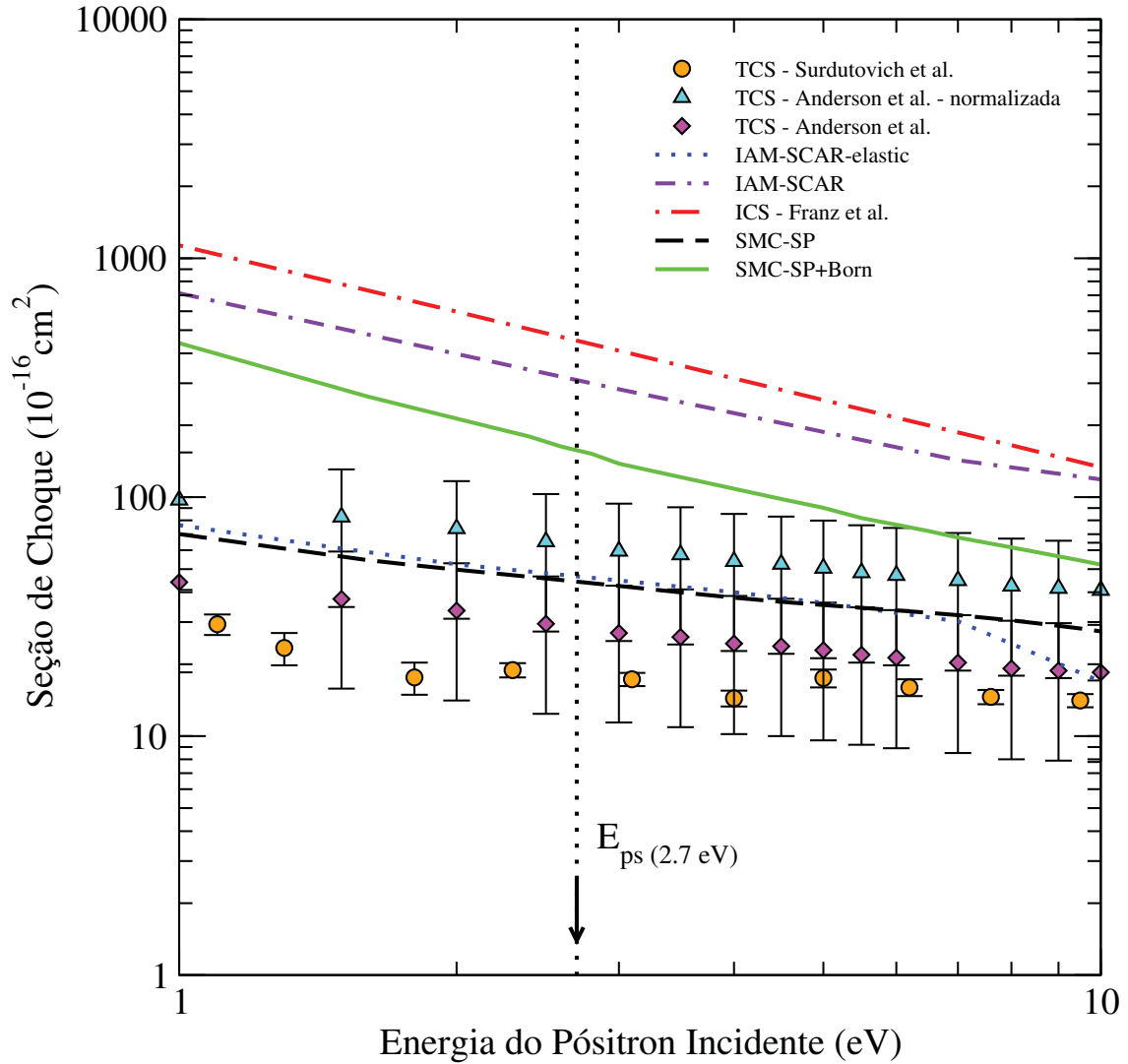


Figura 3.9: Seção de choque integral para o espalhamento elástico de pósitrons pela uracila. Os dados são apresentados dentro da aproximação SP (curva preta - tracejada) e SP+Born (curva verde claro - cheia). Os presentes resultados são comparados com os dados experimentais de TCS medidos por Surdutovich *et al.* [39] (círculos em laranja) e por Anderson *et al.* [40] (diamantes em magenta e triângulos em ciano). E com os resultados calculados através do método IAM-SCAR, também da referência [40] (linha violeta - tracejada-ponto) e resultados calculados por Franz *et al.* [41] através da aproximação de espalhamento quântico (linha ponto em vermelho). A linha na vertical indica a abertura do canal de formação de positrônio, estimada em 2,7 eV.

O presente resultado ao nível SP apresenta muito bom acordo com os resultados de seções de choque elásticas calculadas através do método IAM-SCAR elástico (linha pontilhada em azul). Com a inclusão dos efeitos de dipolo (SP+Born) a seção de choque calculada com o SMC, passa a ter uma discrepância em magnitude com relação ao outro resultado teórico, embora ainda tenham um bom acordo qualitativo. A diferença em magnitude entre as seções de choque calculadas via método SMC e IAM-SCAR após a diferença da correção de dipolo, pode ser explicada pela diferença de como os dois métodos

incluem a correção de dipolo nas suas seções de choque, uma vez que sem a correção de dipolo os dois resultados teóricos apresentam um excelente acordo. Com relação aos resultados calculados por Franz *et al.* [41], a seção de choque SP+Born calculada no presente trabalho, apresenta um bom acordo qualitativo.

Em comparação com os dados medidos, os presentes resultados calculados via método multicanal de Schwinger na aproximação SP estão um pouco acima dos resultados medidos por Anderson *et al.* [40] antes da correção de escala e abaixo dos resultados medidos após a correção. Com a inclusão da correção de dipolo a ICS-SMC se encontra um pouco acima da seção de choque medida e corrigida. De uma forma geral, os resultados calculados através do método SMC indicam boa concordância qualitativa com os resultados de Anderson *et al.* [40].

A figura 3.10 traz informações sobre as seções de choque diferenciais calculadas nas duas aproximações anteriormente descritas, SP e SP+Born, em energias de 1 eV, 3 eV, 5 eV e 10 eV. Nota-se que, assim como os resultados de DCSs da pirazina, a seção de choque correspondente ao cálculo com a inclusão dos efeitos do dipolo permanente do alvo (SP+Born) e o cálculo estático-polarizado (SP), estão dobrados para todas as energias para fins de comparação com os resultados experimentais disponíveis na literatura, que também estão dobrados.

As seções de choque diferenciais na aproximação SP, apresenta um bom acordo com os resultados de IAM-SCAR-elástico, porém em relação à comparação com os resultados experimentais, não apresentam um bom acordo na região de baixos ângulos. Por outro lado, uma melhor concordância com os dados calculados-corrigidos pode ser vista ao levarmos em conta os efeitos do dipolo através da aproximação de Born-closure. Essa figura também contém os resultados calculados por Franz *et al.* [41] para as energias de 1 eV, 3 eV e 10 eV. Nas energias de 1 eV e 3eV os dois métodos apresentam bom acordo para todos os ângulos de espalhamento, porém em 10 eV, a seção de choque diferencial da Ref. [41] apresenta uma subida abrupta em ângulos acima de 50°, comportamento este que não é visto pelos outros dados reportados na literatura para a molécula de uracila.

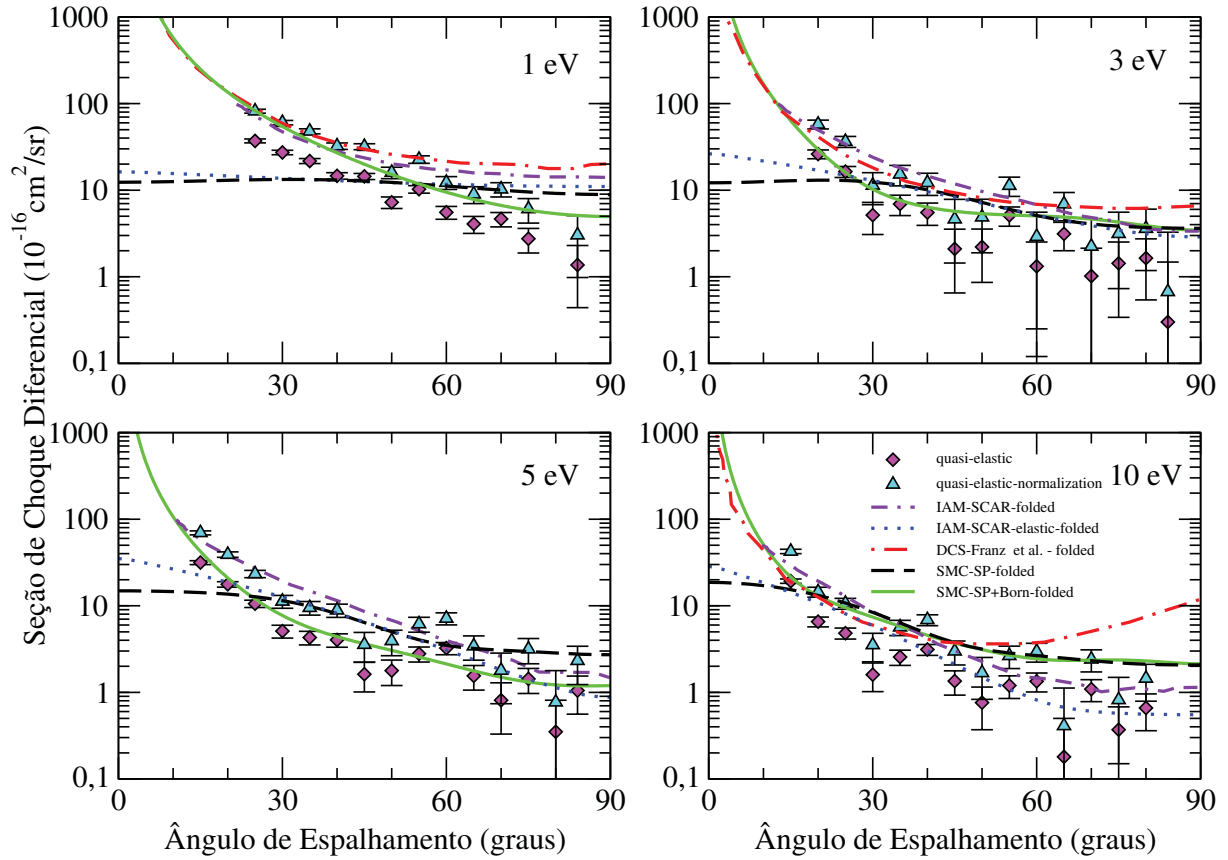


Figura 3.10: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de pósitrons pela uracila em energias de 1 eV, 3 eV, 5 eV e 10 eV. Os presentes resultados foram comparados com os resultados medidos e calculados das Refs. [40, 41].

3.3 Para-benzoquinona e 1,4-difluorbenzeno

As moléculas de para-benzoquinona ($C_6H_4O_2$) e 1,4-difluorbenzeno ($C_6H_4F_2$), mostradas na figura 3.11, possuem estruturas geométricas muito semelhantes à da molécula de benzeno (figura 3.1a). Ambas são moléculas que apresentam importantes aplicações biológicas, a para-benzoquinona, por exemplo, tem uma importante aplicação na síntese orgânica, atuando como aceitadora de hidrogênio [99].

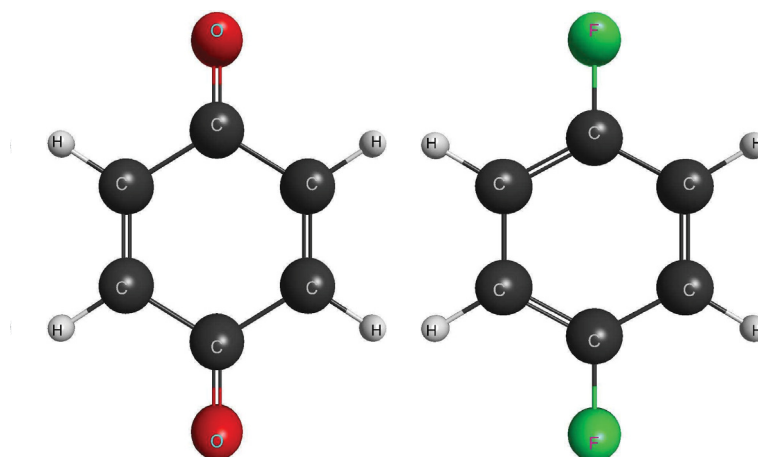


Figura 3.11: Estrutura geométrica das moléculas de para-benzoquinona e 1,4-difluorbenzeno (gerada com MacMolPlt [34]).

Até o presente momento, não existem resultados teóricos ou experimentais, para a colisão de pósitrons com a para-benzoquinona, então os resultados serão comparados com dados reportados para a molécula de benzeno [87–89]. Por outro lado, a para-benzoquinona vêm sendo um alvo bastante estudado no caso de espalhamento de elétrons.

Já para o 1,4-difluorbenzeno, existe o resultado de seção de choque total para o espalhamento de pósitrons medidos por Makochekanwa *et al.* [48], para a faixa de energia entre 0,7 até 600 eV.

Nessa seção serão mostrados os resultados preliminares, de seção de choque integral para as molécula apolares para-benzoquinona e 1,4-difluorbenzeno. Esses sistemas foram abordados de uma forma um pouco diferente dos outros tratados nessa tese, uma vez que o interesse inicial era o de avaliar a seção de choque da onda- s na regiões de baixas energias, buscando pelo mínimo de Ramsauer-Townsend e estados virtuais. Os cálculos foram realizados dentro da aproximação estática mais polarização (SP) dentro do grupo pontual ao qual as duas moléculas pertencem, D_{2h} . Na otimização da geometria foi utilizado MP2 e o conjunto de base empregada (que também foi utilizada nos cálculos de espalhamento) foi DZV++(2d,1p), para as duas moléculas. Foram utilizados orbitais do tipo MVOs, com operador de Fock de carga +6, para representar os orbitais de partícula e espalhamento para levar em conta os efeitos de polarização devido ao pósitron do contínuo.

Para-benzoquinona

Para a inclusão da polarização nos cálculos da para-benzoquinona foram considerados três níveis de polarização: SP1, SP2, SP3. Em SP1 foram considerados 20 orbitais ocupados de valência, como orbitais do tipo buraco, os 60 primeiros MVOs como orbitais de partícula e 88 como orbitais de espalhamento. O número de configurações por simetria foi de 14410 para a A_g , 12050 para a A_u , 14123 na B_{1g} , 12082 na B_{2g} , 12296 na B_{3g} , 12328 para a B_{1u} , 14380 na B_{2u} e 14155 na B_{3g} . O resultado obtido para esse nível de cálculo está sendo mostrado na figura 3.12.

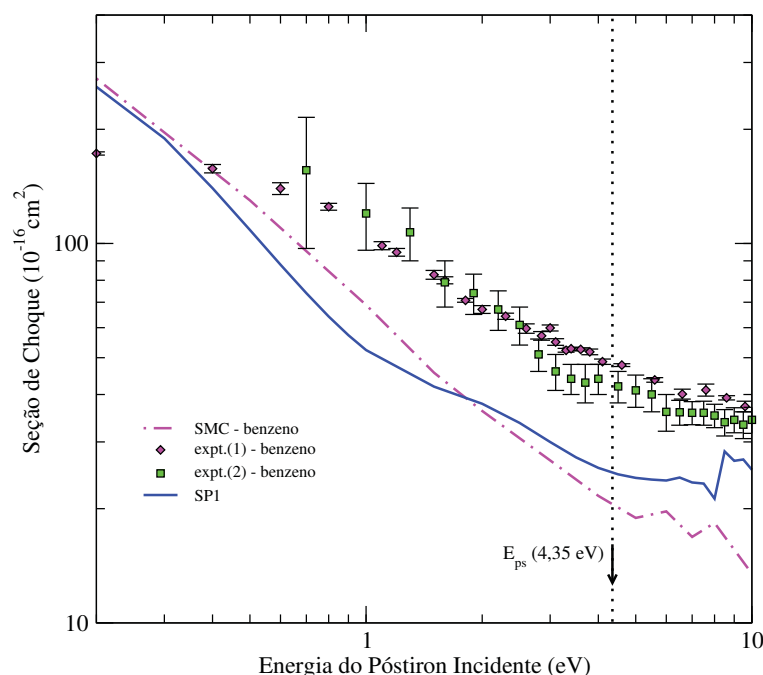


Figura 3.12: Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons pela molécula de para-benzoquinona. O cálculo no nível SP1 (curva azul - cheia) é comparado aos resultados elásticos para a molécula de benzeno calculados através do SMC por Barbosa *et al.* [89] e, com os resultados experimentais para o benzeno: TCS de Zecca *et al.* [87]: diamantes em magenta e TCS de Sueoka *et al.* [88]: quadrados em verde. A linha na vertical está indicando a abertura do canal de formação de positrônio, estimada em 4,35 eV

Ainda na figura 3.12 o resultado calculado em SP1 está sendo comparado com os resultados disponíveis na literatura para a molécula de benzeno. Como já mencionado não há na literatura, até o presente momento, resultados de seções de choque de colisões de pósitrons com a para-benzoquinona. Um razoável acordo qualitativo é observado ao comparar a SP1 com os dados disponíveis na literatura, de forma particular, na comparação com os dados calculados por Barbosa *et al.* [89] observa-se certas semelhanças na seção de choque integral a baixas energias. A linha vertical está indicando a energia de abertura do canal de formação de positrônio, a qual está estimada em 4,35 eV, onde o valor calculado para a energia do potencial de ionização é 11,15 eV.

O interesse inicial da realização dos cálculos com a molécula de para-benzoquinona era o de avaliar o comportamento da seção de choque integral em baixas energias. Assim, como investigado para a molécula de pirazina, foi observado o comprimento de espalhamento e a autofase da onda-*s*. Para SP1 o comprimento de espalhamento calculado foi de $-46,75a_0$, ou seja, nesse nível de polarização a molécula de para-benzoquinona apresentou um estado virtual.

Continuando com a investigação reportada acima, foram realizados, além do cálculo SP1, mais dois níveis de cálculo, porém apenas os resultados de seção de choque para a simetria A_g , foram contabilizados, uma vez que o interesse era a busca pelo aparecimento de estados ligados. Na figura 3.13 é mostrado a comparação entre as seções de choque de SP1, SP2 e SP3, para a simetria A_g . Em SP2 foram utilizados 20 orbitais de buraco, 75 orbitais de partícula e 103 primeiros MVOs como orbitais de espalhamento, resultando em 21479 configurações para a simetria A_g . O comprimento de espalhamento calculado para esse nível foi de $-2366,85a_0$. Para SP3 utilizamos 20 orbitais de buraco, 80 orbitais de partícula e 108 orbitais de espalhamento. O número de configurações obtido para a simetria A_g foi de 24342 e, o comprimento de espalhamento apresentou um valor de $+382,38a_0$, o qual é um indicativo da formação de um estado ligado.

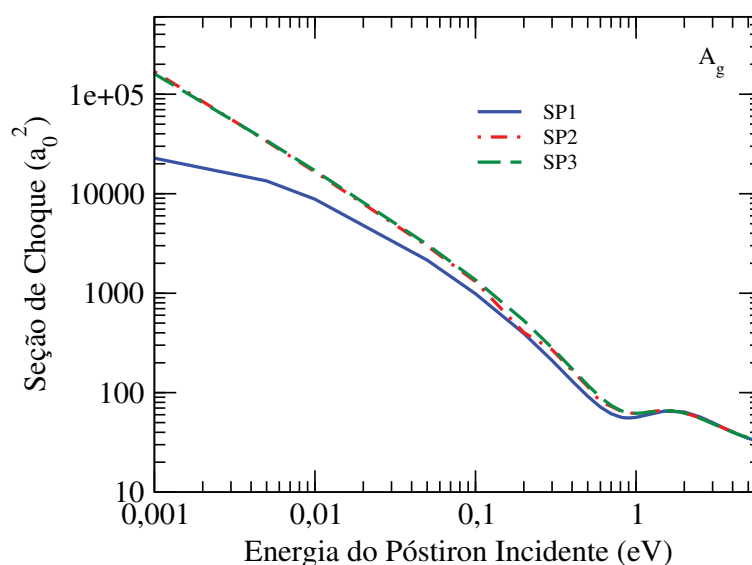


Figura 3.13: Seção de choque parcial para a simetria A_g nos diferentes níveis de polarização.

A partir da análise dos resultados apresentados na figura 3.13 nota-se que a forma das seções de choque, nos três níveis de aproximação, é a mesma. Quanto em magnitude, os cálculos nos níveis SP2 e SP3 possuem a mesma magnitude, enquanto que a seção de choque em SP1 está com a magnitude abaixo das demais. Essa discrepância é explicada pelo mesmo argumento utilizado para a molécula de pirazina, ou seja, devido a diferença no número de configurações utilizadas em cada cálculo.

A figura 3.14 mostra a autofase da onda- s e a respectiva seção de choque, nos três níveis de polarização, SP1, SP2 e SP3. Observando a inclinação da autofase, em região de baixas energias no painel inferior da figura 3.14, é possível notar que o cálculo referente a SP3 tende de π . O comportamento da autofase, juntamente com o valor do comprimento de espalhamento de $+382,38 a_0$, são indicativos de que a molécula de benzoquinona suporta a existência de um estado ligado em SP3.

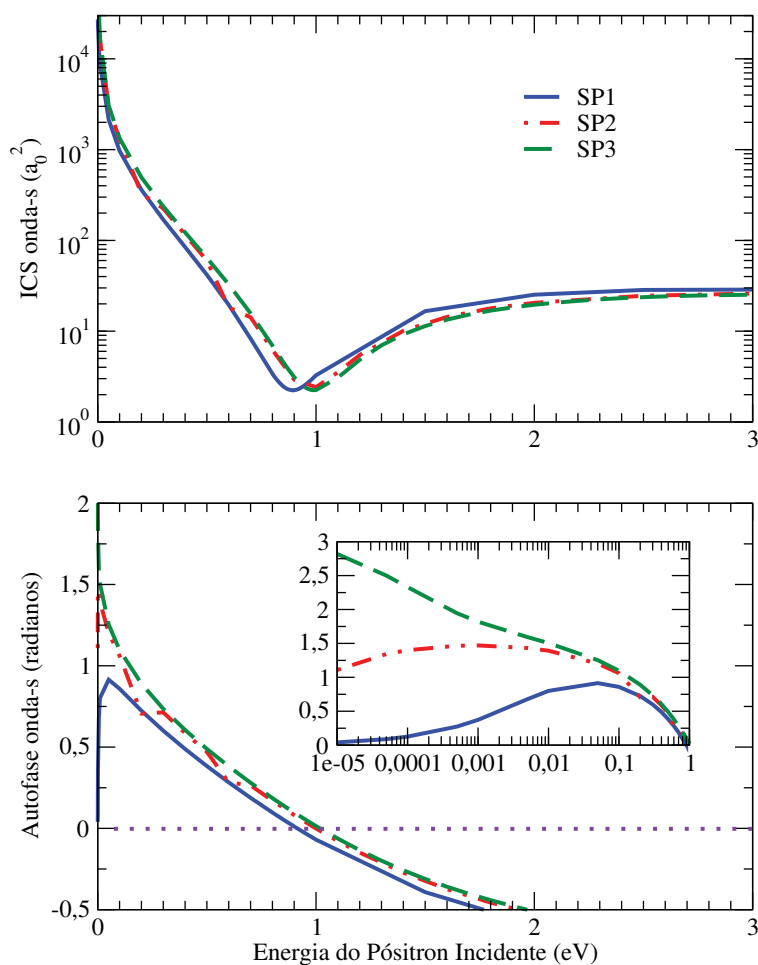


Figura 3.14: Seção de choque integral da onda- s (painel superior) e sua respectiva autofase (painel inferior) para a molécula de para-benzoquinona.

Ainda na figura 3.14 observa-se que há uma troca no sinal da autofase, assim como visto para a molécula de pirazina. Combinado ao comportamento da seção de choque da onda- s , esse pode ser o indicativo da ocorrência de um mínimo de Ramsauer-Townsend. Como a molécula de para-benzoquinona não apresenta momento de dipolo permanente, era esperado que o mínimo, decorrente do cancelamento dos potenciais, fosse bastante pronunciado. Porém, como o leitor pode notar, a seção de choque não toca no zero em energia. Esse comportamento não-físico, vem sendo investigado e até o presente momento nenhum dos testes realizados trouxeram a seção de choque para valores de magnitude bem próximos de zero, assim como é o esperado em moléculas que apresentam mínimo de

RT.

1,4-difluorbenzeno

Para os cálculos da molécula de 1,4-difluorbenzeno foram também, realizados três níveis de polarização, SP1, SP2 e SP3. Nos três níveis de polarização foram considerados o mesmo número de orbitais do tipo buraco, estes foram os 21 orbitais ocupados de valência. Já os orbitais de partícula e espalhamento, foram considerados diferentes quantidades nos três níveis, e estas serão descritas a seguir.

Em SP1 foram considerados os 46 primeiros MVOs como orbitais de partícula e 75 como orbitais de espalhamento. O número de configurações por simetria foi 9922 para a A_g , 8249 para a A_u , 8299 na B_{1g} , 8498 na B_{2g} , 9621 na B_{3g} , 9870 para a B_{1u} , 9671 na B_{2u} e 8544 na B_{3u} .

No nível SP2 foram considerados como orbitais de partícula os 50 orbitais MVOs de mais baixa energia e 79 orbitais de espalhamento. O número de configurações por simetria foi 11192 para a A_g , 9605 para a A_u , 10899 na B_{1g} , 9853 na B_{2g} , 9646 na B_{3g} , 9890 para a B_{1u} , 10940 na B_{2u} e 11149 na B_{3u} .

Por fim, em SP3, foram escolhidos os 60 MVOs de mais baixa energia como orbitais de partícula e 89 como orbitais de espalhamento. O número de configurações por simetria foi 15314 para a A_g , 12776 para a A_u , 14948 na B_{1g} , 13105 na B_{2g} , 12816 na B_{3g} , 13143 para a B_{1u} , 14990 na B_{2u} e 15272 na B_{3u} .

Comparando o número total de configurações para os três níveis SP1 apresenta 72674 configurações, SP2 83174 configurações e SP3 apresenta 112364 configurações. Com base em trabalhos anteriores [89, 92], é esperado que o cálculo referente ao nível SP3 forneça um melhor resultado, frente aos outros níveis, uma vez que esse cálculo é o qual melhor está descrevendo a polarização.

A figura 3.15 mostra a seção de choque integral para os nível SP1 e SP2⁴, em comparação com os resultados medidos de seção de choque total reportados por Makochekanwa *et al.* [48]. A linha vertical está destacando a energia de abertura do canal de formação de positrônio, segundo os autores da Ref. [48] a abertura acontece nas proximidades de 2,3 eV. A comparação dos resultados calculados através do SMC com os de TCS mostra um razoável acordo qualitativo entre as seções de choque. A TCS mostra uma subida perto de 0,7 eV, seguida de um pequeno *shoulder*. A seção de choque calculada em SP1 apresenta o mesmo comportamento nessa região de energias, porém uma apreciável discrepância é observada em relação a magnitude da seção de choque, indicando a necessidade de aumentar o nível de polarização para tratar o processo de colisão de forma mais assertiva. O resultado referente ao cálculo SP2 mantém a mesma forma do cálculo

⁴ Apenas os resultados para a simetria A_g do cálculo SP3, estão disponíveis até o presente momento.

em SP1, porém é possível notar uma diferença de magnitude entre os dois cálculos, onde SP2 está em melhor acordo com a magnitude dos resultados experimentais na região de baixas energias (antes do limiar de abertura do positrônio).

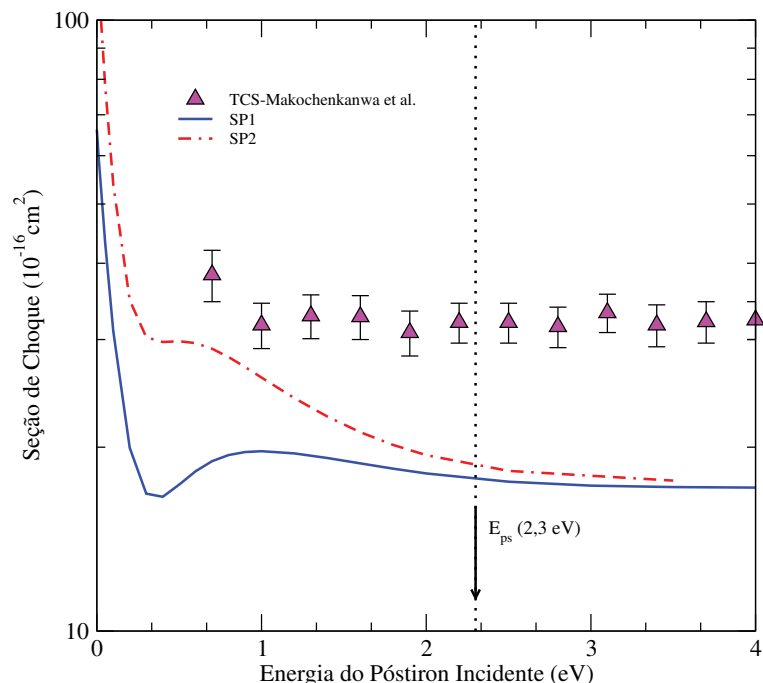


Figura 3.15: Seção de choque integral para o espalhamento elástico de pósitrons por 1,4-difluorbenzeno. Os resultados calculados através do SMC foram determinados dentro das aproximações SP1 e SP2. Os presentes resultados são comparado com o resultado de TCS medido por Makochekanwa *et al.* [48]. A linha na vertical está indicando a abertura do canal de formação de positrônio, estimada em 2,3 eV.

Foi investigado o comportamento da seção de choque da onda-*s* (painel superior) e sua respectiva autofase (painel inferior) e os resultados estão mostrados na figura 3.16. O *inset* nessa mesma figura mostra o comportamento da autofase em regiões de energias muito próximas a zero. Note que, diferente do apresentado para a molécula de parabenzoquinona, a molécula de 1,4-difluorbenzeno apresenta um mínimo bem pronunciado para todos os níveis de cálculo. Em SP1 o mínimo se encontra em torno de 0,73 eV, em SP2 em torno de 0,80 eV, e, em SP3, o mínimo se localiza ao redor de 0,95 eV. Ao analisar a autofase, na região de energia correspondente a cada mínimo, é possível notar que as fases trocam de sinal exatamente na mesma energia do mínimo, o que caracteriza um mínimo do tipo Ramsauer-Townsend para esse sistema. Com relação ao comportamento da autofase na regiões de baixas energias, foi calculado o comprimento de espalhamento e não foi encontrado nenhum indicativo de estado ligado, para os três níveis de polarização empregado nos cálculos de espalhamento. A característica de um estado virtual pode ser vista no *inset* da figura 3.16.

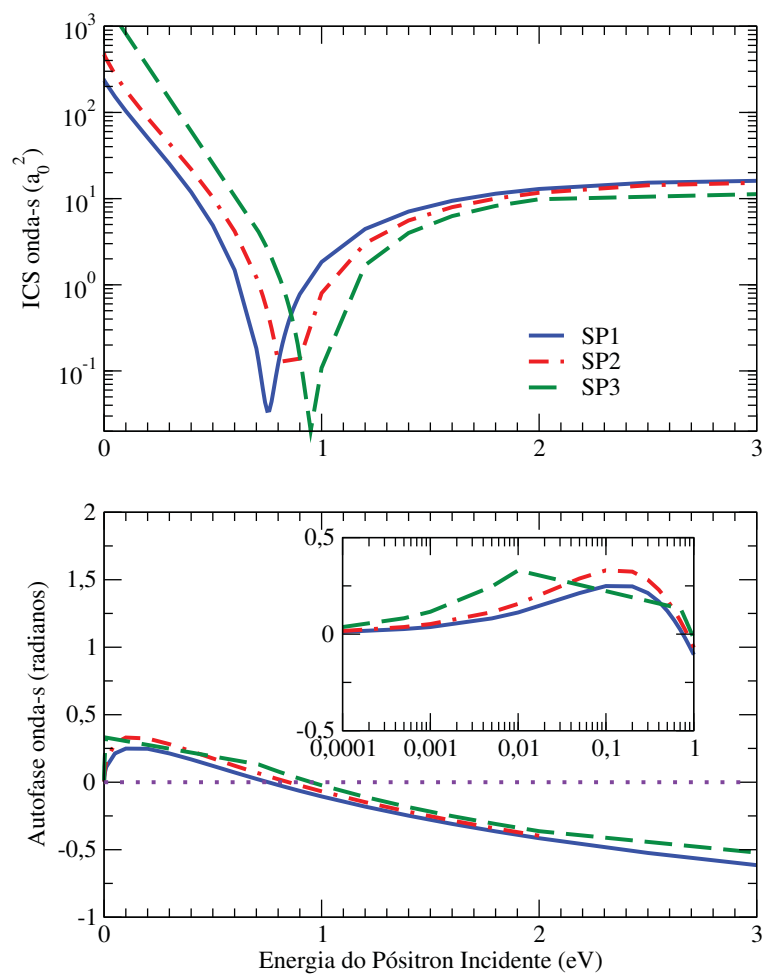


Figura 3.16: Seção de choque integral da onda-s (painel superior) e sua respectiva autofase (painel inferior) para a molécula de 1,4-difluorbenzeno, nos três níveis de polarização: SP1, SP2 e SP3.

Espalhamento de Pósitrons por Moléculas: Efeito da Microssolvatação

O efeito da microssolvatação sobre o espalhamento de elétrons por moléculas foi pioneiramente estudado por Freitas *et al.* [28–30], os quais empregaram o método multi-canal de Schwinger fazendo uso dos pseudopotenciais. Dentre os trabalhos citados, dois deles correspondem ao estudo da microssolvatação para complexos de formaldeído e ácido fórmico. Nesse capítulo serão apresentados os resultados para o cálculo de espalhamento de pósitrons por essas duas moléculas. Primeiramente serão exibidos os resultados para a molécula de formaldeído e mais 4 complexos. Os resultados apresentados serão constituídos de seções de choque integrais e diferenciais. O segundo problema abordado, é o espalhamento de pósitrons por complexos de ácido fórmico. No presente trabalho, serão mostrados os resultados de seções de choque integrais e diferenciais para energias de até 10 eV.

4.1 Formaldeído

A molécula de formaldeído (CH_2O) é um sistema simples e pequeno que contém o importante grupo funcional carbonilo, o qual é responsável pela sua forte natureza dipolar, como pode ser visto na figura 4.1.

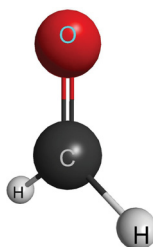


Figura 4.1: Estrutura geométrica da molécula de formaldeído (gerada utilizando o MacMolPlt [34]).

Na literatura existem resultados de medidas de espalhamento de pósitrons pela

molécula de formaldeído, através da técnica de transmissão linear por Zecca *et al.* [35] e recentemente discutido por Brunger *et al.* [100] em um artigo de revisão sobre colisões de pósitrons com moléculas. Zecca *et al.* [35] comparam seus resultados experimentais de seção de choque total (TCS) com resultados de seção de choque integral (ICS) computadas com método SMC [35]. O presente resultado de seção de choque integral foi comparado com os resultados, experimentais e teóricos, reportados por Zecca *et al.* [35].

O objetivo do presente estudo é investigar a influência da molécula de água na seção de choque elástica. Foram considerados a molécula de formaldeído em sua fase gasosa e quatro estruturas estatisticamente representativas do complexo $\text{CH}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$, nomeados como A, B, C e D, como pode ser visto na figura 4.1. Essas estruturas complexas foram obtidas através de simulações de Monte Carlo em ambiente aquoso em temperatura ambiente. Nesses quatro complexos a molécula de água atua como doadora de prótons.

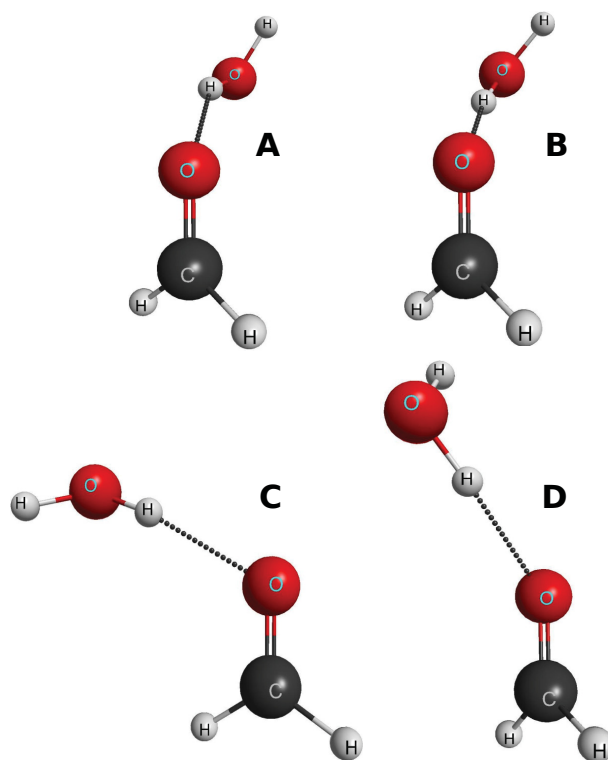


Figura 4.2: Estrutura geométrica dos quatro complexos nomeados A, B, C e D, utilizados nos cálculos de espalhamento (gerada com MacMolPlt [34]).

Nessa seção são apresentadas as seções de choque integral e diferencial para o espalhamento de pósitrons pela molécula de formaldeído e seus quatro complexos. Os resultados serão abordados apenas na aproximação estática incluindo os efeitos de polarização do alvo molecular, para energias de 0,5 até 10 eV. Como a molécula isolada e os complexos possuem momento de dipolo permanente, a correção de Born-closure foi utilizada para levar em conta esse efeito (uma discussão detalhada sobre tal correção pode ser encontrada no apêndice F).

Os cálculos de espalhamento foram efetuados empregando o conjunto de base TZV++(3d,1p)¹, no qual se fez uso do pacote GAMESS [85] para descrever o estado fundamental do alvo. Os complexos aqui apresentados pertencem ao grupo de simetria C_1 , enquanto que, a molécula isolada de formaldeído, pertence ao grupo de simetria C_{2v} .

Na inclusão dos efeitos de polarização, foram empregados orbitais virtuais modificados (MVOs) [86] para representar orbitais de partícula e de espalhamento. Os MVOs foram obtidos a partir da diagonalização do operador de Fock com carga +6. No cálculo dentro da aproximação SP da molécula de formaldeído, foram empregadas 41430 CSFs (12131 para a simetria A_1 , 9559 para a simetria B_1 , 11101 para a simetria B_2 e 8639 para a simetria A_2). Para cada simetria consideramos 8 orbitais de buraco, 68 orbitais de partícula e 76 orbitais de espalhamento. Para os complexos A até D, foram empregadas 12486 CSFs. Nesse cálculo foram considerados 13 orbitais de buraco e 25 orbitais de partícula.

A molécula de formaldeído e os complexos de A até D possuem momento de dipolo permanente, e na tabela 4.1 estes valores são listados. De forma a levar em conta a interação do longo alcance de dipolo, foi utilizado o procedimento Born-closure [101].

Tabela 4.1: Valores calculados para o momento de dipolo μ (em unidade D) e para o limiar de formação de positrônio E_{Ps} (em eV) para o formaldeído e para os complexos A até D.

Sistema	μ	E_{Ps}
formaldeído	2,91	5,31
A	3,30	5,76
B	4,42	5,67
C	4,83	5,77
D	4,13	5,82

Tabela 4.2: Valores de ℓ_{SMC} empregados na inclusão dos efeitos de longo alcance causados pelo momento de dipolo permanente do alvo molecular.

Sistema	ℓ_{SMC}	Energia (eV)
Complexos	1	0,5 – 2,0
	2	2,5 – 4,0
	3	4,5 – 6,5
	4	7,0 – 10
Formaldeído	1	0,5 – 1,0
	2	1,2 – 3,5
	3	4,0 – 10

A escolha para o valor de ℓ_{SMC} depende da energia, e como o potencial do dipolo afeta as seções de choque diferenciais em baixos ângulos de dispersão, os valores de ℓ são

¹ *Triple Zeta Valence*; ++: funções difusas do tipo s e do tipo p no átomo pesado e função difusa do tipo s no átomo de hidrogênio.

escolhidos de forma a fornecer a DCS obtida com e sem a correção de Born, uma boa concordância em baixos ângulos de espalhamento.

Na figura 4.3 é apresentada a seção de choque integral, com e sem correção de Born-closure para a molécula isolada de formaldeído. Esses resultados foram comparados com os dados teóricos e experimentais de Zecca *et al.* [35]. A seção de choque integral obtida no presente trabalho possui uma magnitude levemente abaixo do resultado anteriormente publicado [35]. Essa diferença de magnitude advém da diferença da base e do esquema de polarização empregados nos dois cálculos.

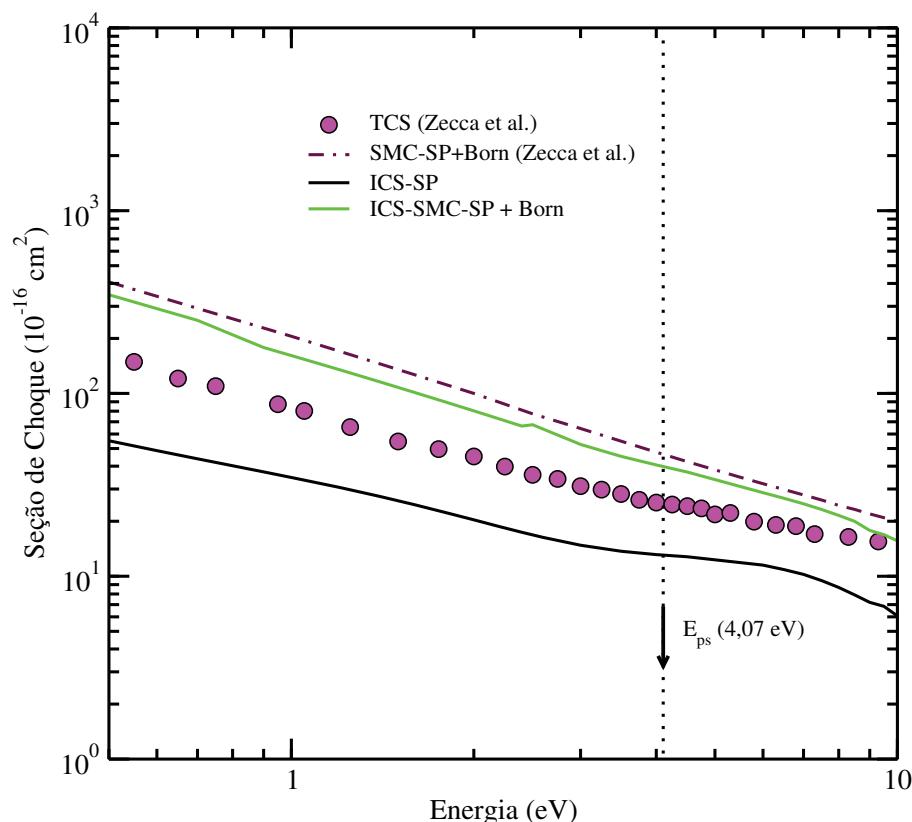


Figura 4.3: Seção de choque integral para CH_2O na aproximação estático-polarização, para energias de até 10 eV. O presente cálculo de seção de choque integral elástica com a correção de Born-closure em linha verde sólida; seção de choque integral sem a correção de Born-closure em linha preta sólida. O cálculo anteriormente feito para a seção de choque integral em ponto-traço-ponto em marrom. Os resultados experimentais obtidos por Zecca *et al.* [35] estão representados pelos círculos em magenta.

Com base nos resultados apresentados na figura 4.3 pode-se perceber que, o efeito do potencial de dipolo faz com que a magnitude da seção de choque aumente, tornando-se maior que a TCS medida por Zecca *et al.* [35]. Os resultados de TCS não foram corrigidos para a resolução angular e representam um limite inferior aos valores exatos. Ainda, na figura 4.3, a linha vertical preta está indicando a energia de abertura do canal de positrônio. Vale ressaltar que, acima do canal de formação de positrônio, não é esperado

um bom acordo entre a seção de choque integral elástica e a seção de choque total, pois não há inclusão desse efeito no método SMC, e acima desse limiar de abertura a seção de choque total é dominada pela seção de choque do canal de positrônio.

O valor da energia em que ocorre a abertura do canal de positrônio pode ser estimado pela equação (3.1). Segundo a referência [35] a abertura para a molécula de formaldeído ocorre em torno de 4,07 eV. Os valores do E_{Ps} para os complexos e para a molécula de formaldeído isolada foram estimados e, os valores estão listados na tabela 4.1.

A figura 4.4 mostra a seção de choque integral sem a correção de Born-closure. Sem tal correção é possível acessar informações sobre o efeito da presença da água e também observar as diferenças entre as ICS. Nessa mesma figura é apresentada a seção de choque da molécula isolada de formaldeído e, como era de se esperar, esta última possui uma seção de choque de menor magnitude comparada a seção de choque dos complexos. Por outro lado, as ICSs dos complexos B, C e D, são muito próximas umas das outras, e suas ICSs possuem uma magnitude maior do que a ICS do complexo A.

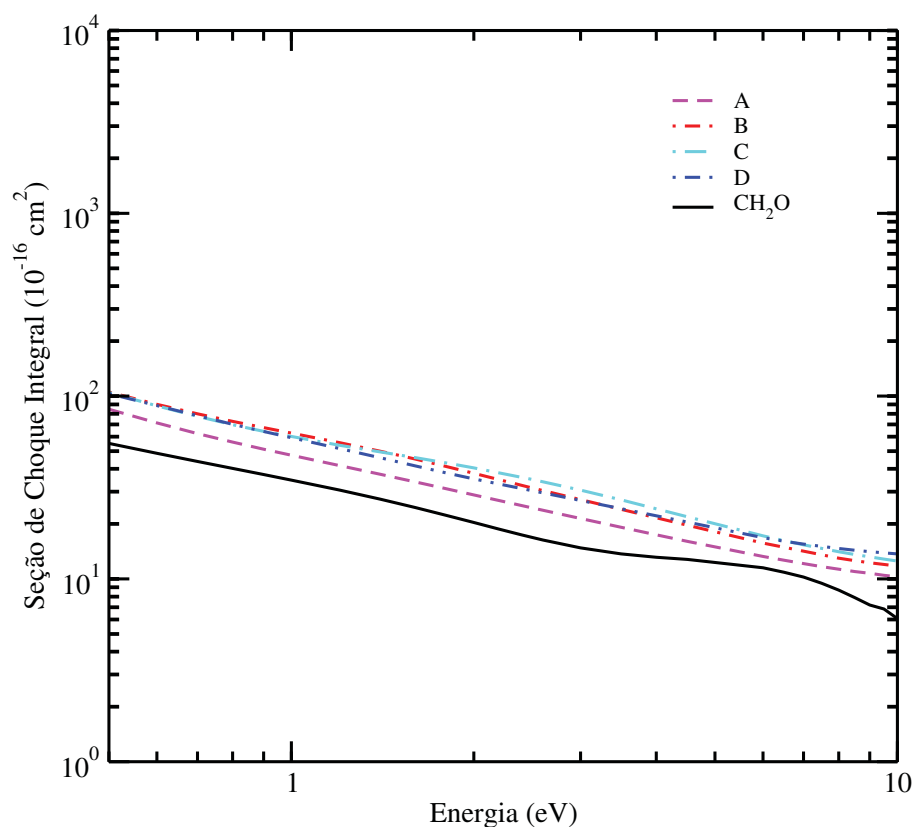


Figura 4.4: Seção de choque integral para os quatro complexos A até D e para o CH_2O em fase gasosa. Todas as seções de choque foram computadas na aproximação SP sem a correção de Born-closure, para energias de até 10 eV. A seção de choque da molécula isolada, sem a correção do dipolo, está representada em linha sólida preta, as demais linhas segmentadas correspondem às seções de choque dos complexos.

O efeito da correção do dipolo pode ser visto na figura 4.5. A forma das ICSs dos

complexos, é bastante similar quando comparadas as ICSs sem correção de Born, porém as magnitudes variam de acordo com os valores do momento de dipolo, mostrados na tabela 4.1. A seção de choque com maior magnitude é a do complexo C, o qual possui momento de dipolo igual a 4,83 D. Já para o complexo A, que é o complexo que possui menor momento de dipolo, possui a menor magnitude.

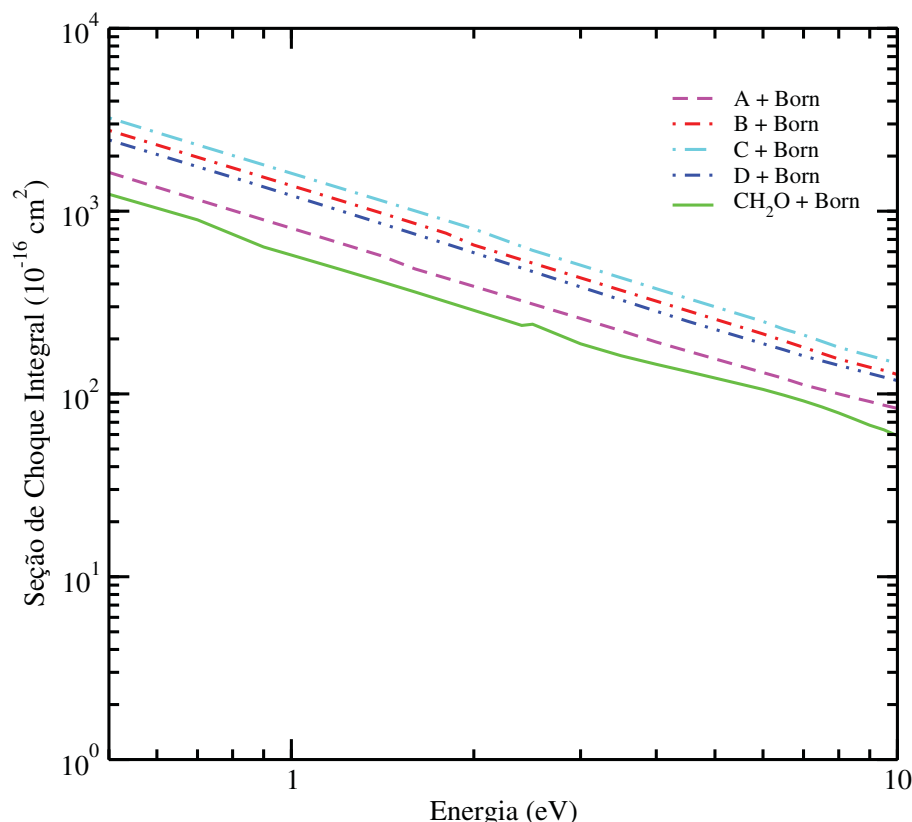


Figura 4.5: Seção de choque integral para os quatro complexos A até D e para o CH₂O em fase gasosa. Todas as seções de choque foram computadas na aproximação SP com a correção de Born-closure, para energias de até 10 eV. A seção de choque da molécula isolada, com a correção do dipolo, está representada em linha sólida verde, as demais linhas segmentadas correspondem às seções de choque dos complexos.

De forma a obter maiores informações sobre o efeito da água no formaldeído durante o processo de espalhamento, foram graficadas as seções de choque diferenciais para os quatro complexos e para o formaldeído na fase gasosa. As DCS são mostradas para as energias de 5 eV, 6 eV, 7 eV, 8 eV, 9 eV e 10 eV, sem a correção de Born-closure e para ângulos de espalhamento a partir de 30° até 180°. A escolha dessa faixa angular e energia foi feita para evitar a maior contribuição do potencial de dipolo, que tem seu maior efeito em baixas energias e baixos ângulos de espalhamento.

A partir dessa figura pode-se notar que, as DCSs do formaldeído diferem das DCSs dos complexos, exceto o complexo D, onde os DCSs são similares para energias de 5 eV a 8 eV para ângulos acima de 100°. Embora as DCSs dos complexos mostrem a mesma forma,

existem algumas diferenças de magnitude que permitem distinguir os complexos entre eles, especialmente em ângulos acima de 90° . Em particular, as DCSs para os complexos A e B são muito semelhantes nesta região angular e, como mostrado na figura 4.1, suas estruturas geométricas também são semelhantes. O complexo D apresenta a maior DCS acima de 90° , seguido pelo complexo C.

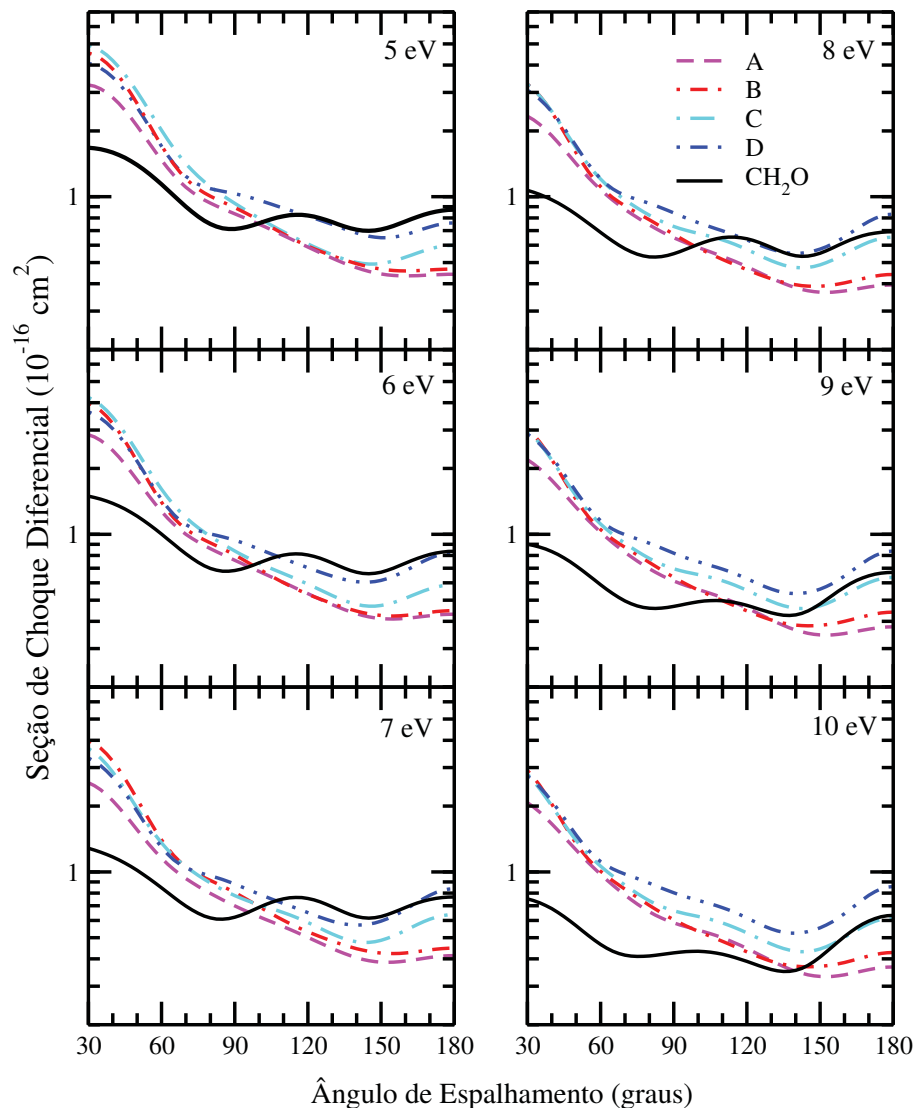


Figura 4.6: Seção de choque diferencial para os quatro complexos A até D (linhas segmentadas) e para o CH_2O (linha cheia) em fase gasosa para as energias de 5 eV, 6 eV, 7 eV, 8 eV, 9 eV e 10 eV. Todas as seções de choque foram computadas na aproximação SP sem a correção de Born-closure.

4.2 Ácido Fórmico

O ácido fórmico (HCOOH) é o mais simples ácido carboxílico encontrado na natureza [102]. Este composto possui dois isômeros estáveis, nomeados de *trans*- HCOOH (figura 4.7a) e *cis*- HCOOH (figura 4.7b). De acordo com Vizcaino e coautores [102] à temperatura ambiente, o aparecimento do isômero *trans* é aproximadamente 1000 vezes mais abundante que o isômero *cis*.

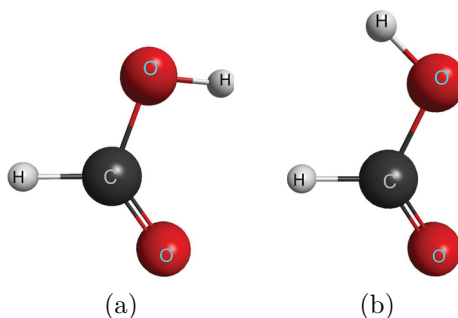


Figura 4.7: Estrutura geométrica dos isômeros de ácido fórmico *trans* (à esquerda) e *cis* (à direita) (gerada utilizando o MacMolPlt [34]).

As estruturas complexas do ácido fórmico também possuem as formas *trans* e *cis*, as quais estão interagindo com uma molécula de água via ligação de hidrogênio. Para esses complexos, cálculos de espalhamento de pósitrons foram realizados, com o principal objetivo de avaliar a influência da molécula de água na seção de choque do ácido fórmico.

As estruturas dos complexos foram geradas pelos Professores Kaline Coutinho e Sylvio Canuto por meio da simulação de Monte Carlo clássica com efeitos de temperatura [33]. Os complexos A, B, C, G e H foram gerados utilizando o isômero *trans* do ácido fórmico, enquanto os complexos D, E, F, I e J foram gerados utilizando o isômero *cis* do ácido fórmico, como pode ser visto nas figuras 4.8 e 4.9. As estruturas dos complexos foram selecionadas e utilizadas por Freitas *et al.* [30] para o cálculo de espalhamento de elétrons.

Na literatura é possível encontrar alguns resultados de espalhamento de pósitrons pela molécula de ácido fórmico [37, 38]. De forma especial, o trabalho de Zecca *et al.* apresentou resultados de medidas de seção de choque total para o isômero *trans*, utilizando a técnica de transmissão linear. Os autores também reportaram resultados de seção de choque integral calculadas através do método SMC, com e sem a correção de Born-Closure.

Para maior confiabilidade da base escolhida no tratamento dos complexos, foram realizados cálculos de espalhamento para a molécula isolada com a utilização de diferentes bases de funções e os presentes resultados foram comparados aos resultados de Zecca *et al.* [37]. Para o isômero *cis* não há resultados experimentais e/ou teóricos disponíveis na

literatura.

Nessa seção serão apresentadas seções de choque integral e diferencial para o espalhamento elástico de pósitrons de baixa energia pelos isômeros da molécula de ácido fórmico e mais 10 estruturas complexas, para energias de até 10 eV. Todos os resultados apresentados foram descritos dentro da aproximação SP.

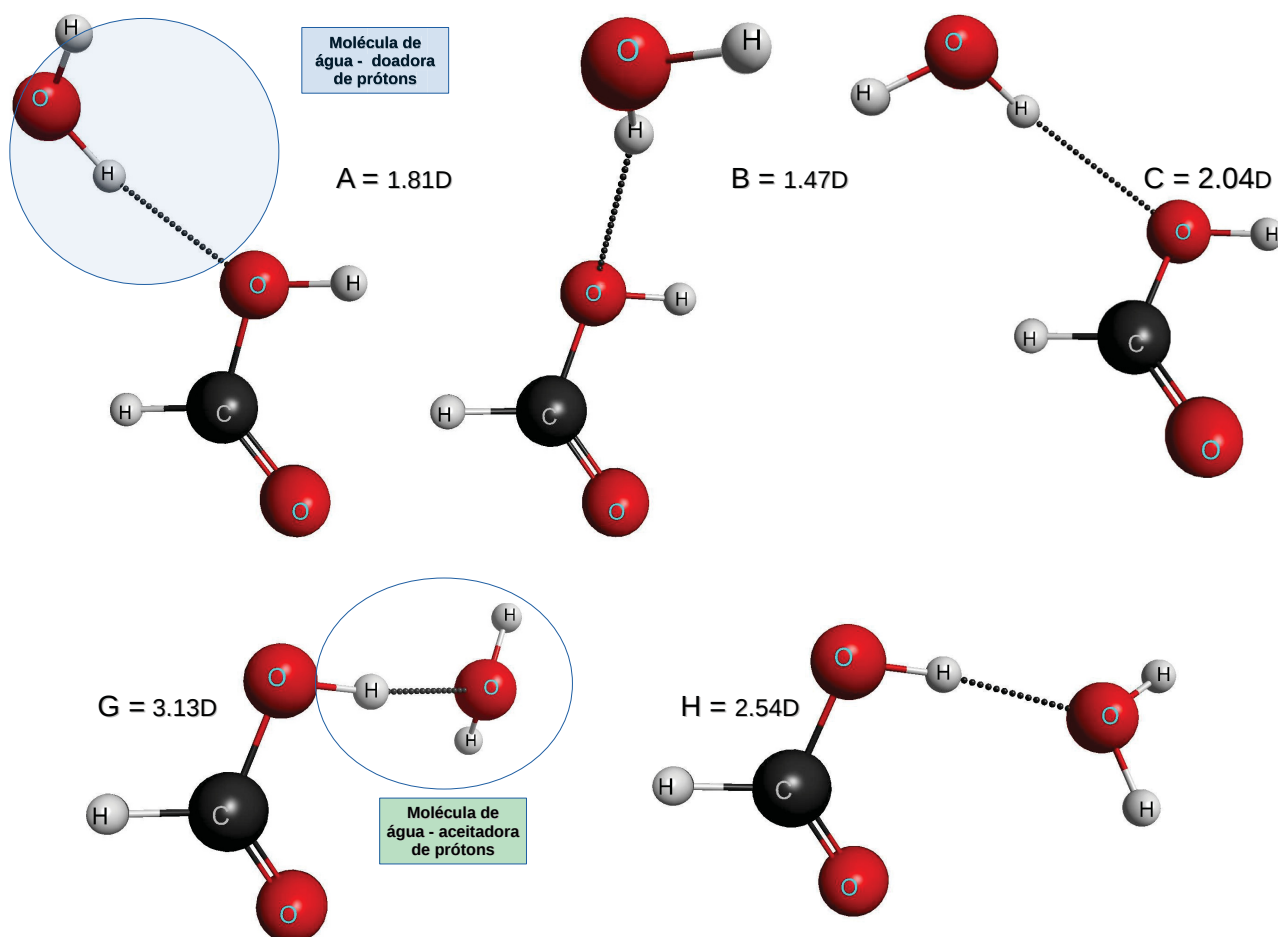


Figura 4.8: Estruturas geométricas de cinco possíveis estruturas dos complexos *trans*, a saber A, B, C, G e H. Nos complexos A, B e C, a molécula de água atua como doadora de prótons e, nos complexos G e H, a molécula de água atua como aceitadora de prótons. Os complexos apresentam diferentes comprimentos para a ligação de hidrogênio os quais estão indicados na figura (imagens geradas com o MacMolPlt [34]).

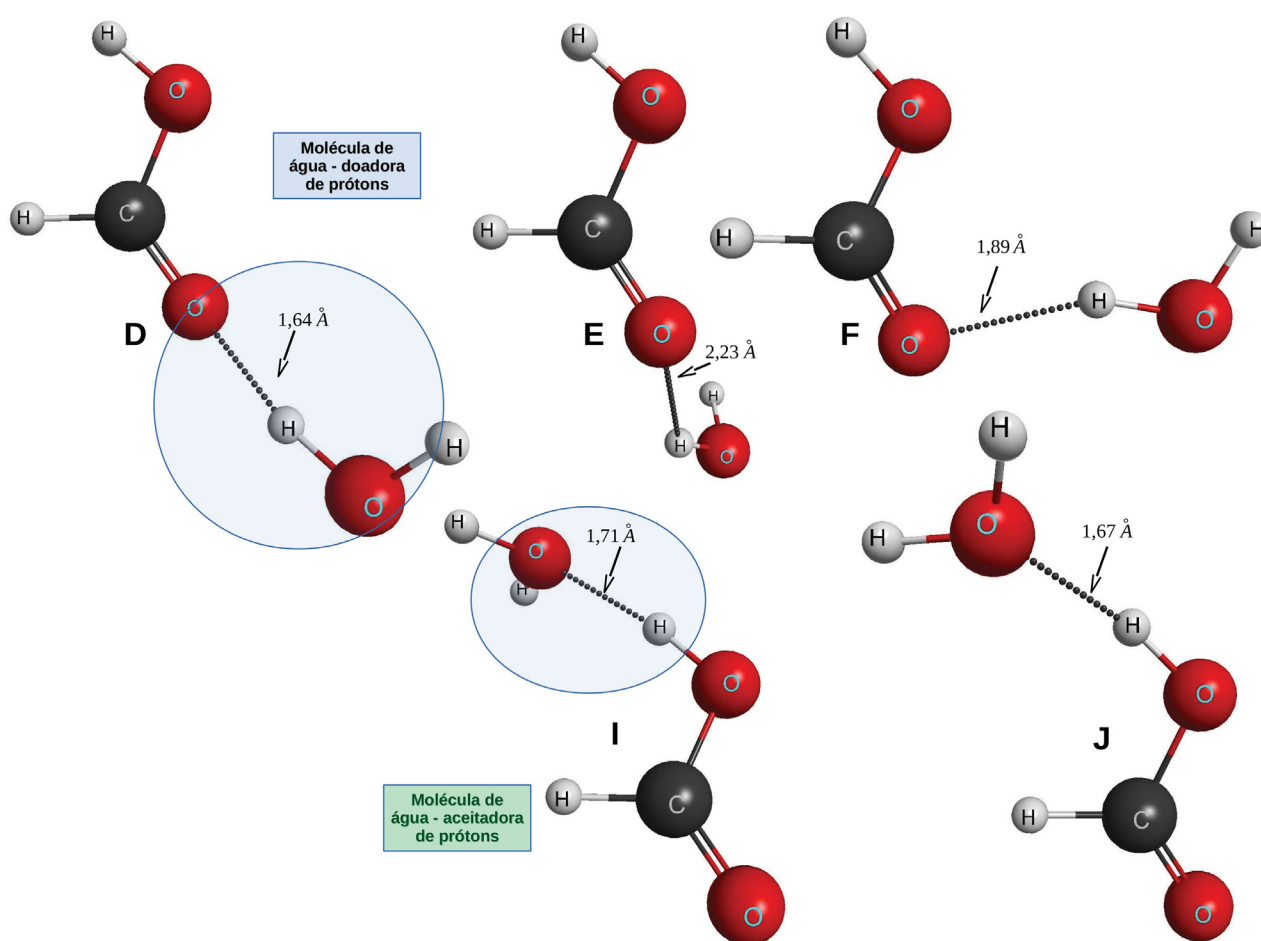


Figura 4.9: Estruturas geométricas de cinco possíveis estruturas dos complexos *cis*, a saber D, E, F, I, e J. Nos complexos D, E e F, a molécula de água atua como doadora de prótons e, nos complexos I e J, a molécula de água atua como aceitadora de prótons. Os complexos apresentam diferentes comprimentos para a ligação de hidrogênio os quais estão indicados na figura (imagens geradas com o MacMolPlt [34]).

De forma a descrever o estado fundamental do alvo foi utilizada a base TZV++(3*d*,3*p*) para todos os sistemas. Para incluir a descrição da polarização, foram utilizados os orbitais virtuais modificados (MVOs) [86] gerados para um cátion de carga +4. Esses orbitais foram aplicados para representar orbitais de partícula e de espalhamento na construção de espaço de configurações.

Para os complexos A até I foram adotados 17 orbitais de buraco (todos os orbitais duplamente ocupados), 21 orbitais de partícula e 38 orbitais de espalhamento. Foram obtidas 13798 configurações para cada estrutura dos complexos. Para os isômeros de ácido fórmico foram utilizados 12 orbitais de buraco, 28 orbitais de partícula e 40 orbitais de espalhamento. O número de configurações empregado nos cálculos no nível da polarização para os isômeros foi um total de 13612 configurações (7565 para a simetria A' e 6047 para a simetria A''). O critério de polarização foi escolhido de forma a tratar os complexos da mesma forma que a molécula isolada foi tratada.

Os dois isômeros de ácido fórmico e os complexos de A até J possuem momento de dipolo permanente, os quais estão listados na tabela 4.3. Note que os complexos com menor momento de dipolo (A, B, C, G e H) são os que contêm o isômero *trans*, e os com maior (D, E, F, I, J) momento de dipolo são os que contêm o isômero *cis*.

Tabela 4.3: Valores calculados para o momento de dipolo μ (em unidade D), para os complexos *trans* (A, B, C, G e H), *cis* (D, E, F, I e J) e isômeros.

Sistema	μ
<i>trans</i> -HCOOH	1,74
<i>cis</i> -HCOOH	4,45
A	1,81
B	1,47
C	2,04
D	6,92
E	6,59
F	6,71
G	3,13
H	2,54
I	7,11
J	7,38

De forma a levar em conta o efeito de longo alcance do dipolo, foi empregado o procedimento de Born-closure para todos os sistemas. Como já descrito na seção anterior, a escolha do ℓ_{SMC} depende da energia e é escolhido de forma com que ofereça melhor concordância entre as DCS com e sem correção de dipolo. Os valores dos ℓ_{SMC} escolhidos para os diferentes sistemas estão listados nas tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4: Valores de ℓ_{SMC} empregados na correção de Born-closure para os isômeros *cis* a *trans* da molécula de ácido fórmico.

Isômero	ℓ_{SMC}	Energia (eV)
<i>trans</i>	1	0,5 – 1,0
	2	1,2 – 1,8
	3	2,0 – 3,5
	4	4,0 – 5,5
	4	6,0 – 10
<i>cis</i>	1	0,5 – 1,4
	2	1,8 – 2,8
	3	3,0 – 8,5
	4	9,0 – 10

Tabela 4.5: Valores de ℓ_{SMC} empregados na correção de Born-closure para os complexos *cis* e *trans*.

Isômero	ℓ_{SMC}	Energia (eV)
<i>complexos-trans</i>	1	0,5 – 1,0
	2	1,2 – 1,4
	3	1,6 – 2,0
	4	2,5 – 8,5
	5	9,0 – 10
<i>complexos-cis</i>	1	0,5 – 0,7
	2	0,8 – 2,0
	3	2,5 – 4,5
	4	5,0 – 10

A seção de choque integral para as moléculas isoladas *trans*-HCOOH (painel da esquerda) e *cis*-HCOOH (painel da direita) são exibidas na figura 4.10. Nessa figura, também a seção de choque integral com a aproximação de Born-closure, para cada um dos isômeros, é mostrada, além da comparação entre os resultados calculados e os resultados reportados por Zecca *et al.* [37].

A partir da comparação dos presentes resultados com os dados da Ref. [37], pode-se observar na figura 4.10 que os resultados calculados estão em bom acordo com os dados experimentais disponíveis e, também, apresentam uma grande consistência com os resultados anteriormente calculados via método SMC. A discrepância entre os dois cálculos é justificada pelo fato que as bases de funções empregadas na descrição do alvo não foram as mesmas, uma vez que o interesse principal dos cálculos apresentados nesse trabalho, além de uma boa descrição da molécula isolada de ácido fórmico, é a busca por uma boa descrição dos complexos.

Devido à diferença considerável no valor do momento de dipolo permanente, há uma mudança notável na magnitude da seção de choque ao compararmos a ICS dos isômeros *trans* e *cis*, como pode ser observado na figura 4.10.

A seção de choque integral para os complexos A, B, C, G e H, estão mostradas na figura 4.11 e na figura 4.12 a seção de choque para os complexos D, E, F, I e J. No painel esquerdo as ICSs estão sem a correção de Born-closure e no painel direito estão com a correção. A fim de comparação com os complexos, mostramos a ICS dos isômeros *trans* e *cis*, nas figuras 4.11 e 4.12, respectivamente.

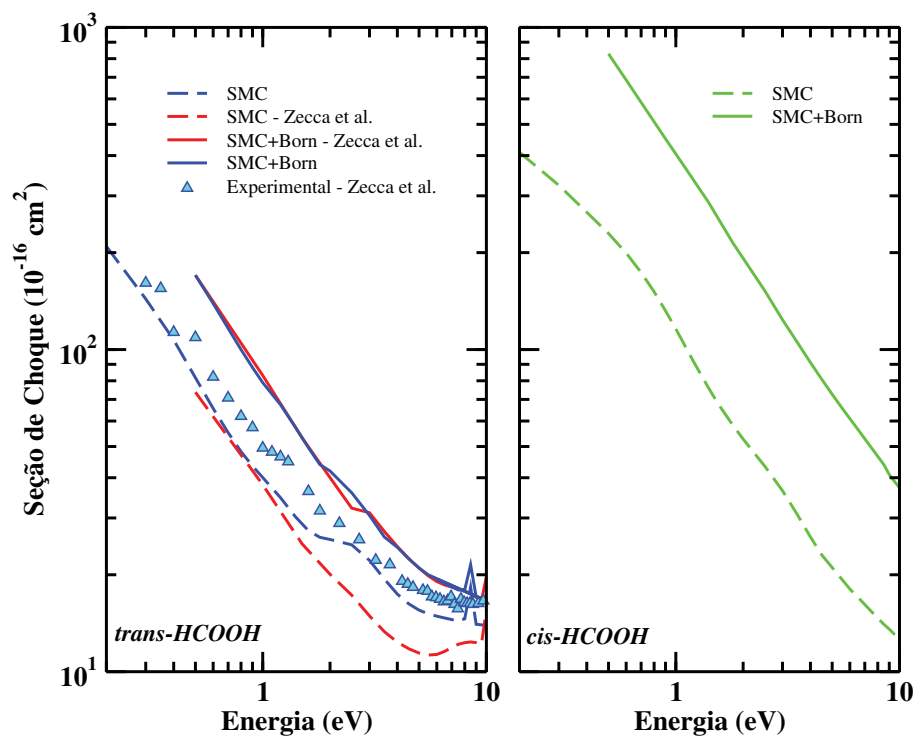


Figura 4.10: Seção de choque integral para os isômeros *trans* (painel à esquerda) e *cis* (painel à direita) do ácido fórmico. No painel esquerdo, os triângulos estão representando os resultados experimentais de seção de choque total medidas por Zecca *et al.* [37], as linhas segmentadas vermelha e azul, correspondem aos resultados obtidos através do método SMC sem a correção de dipolo, e as linhas cheias correspondem aos resultados com a correção de dipolo. No painel direito, a linha segmentada corresponde aos resultados calculados sem o efeito do momento de dipolo, e a linha cheia levando em conta esse efeito.

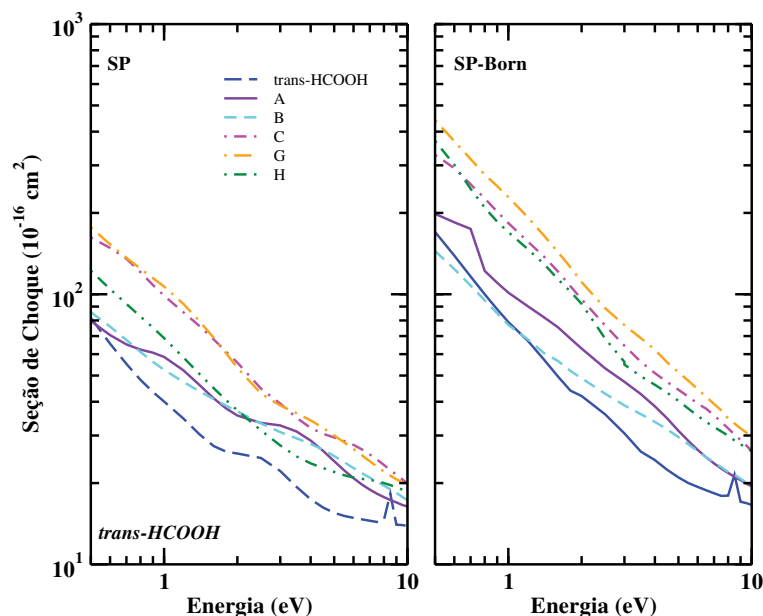


Figura 4.11: Seção de choque integral para os complexos *trans* do ácido fórmico sem (painel esquerdo) e com (painel direito) a correção de Born, para energias de até 10 eV. Vale à pena salientar que as curvas em azul escuro são referentes aos cálculos da molécula isolada.

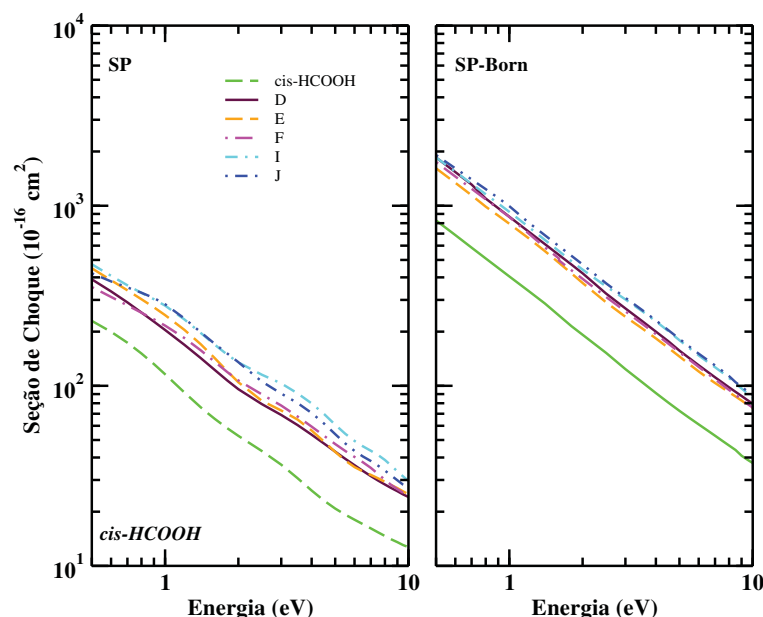


Figura 4.12: Seção de choque integral para os complexos *cis* do ácido fórmico sem (painel esquerdo) e com (painel direito) a correção de Born, para energias de até 10 eV. Vale à pena salientar que as curvas em verde claro são referentes aos cálculos da molécula isolada.

Assim como mostrado para os complexos de formaldeído na seção anterior, a influência da água sobre as ICSs pode ser notada já nas seções de choque integral sem a correção de dipolo, quando estas são comparadas com a ICS da molécula isolada. E, como era de se esperar, a magnitude das seções de choque dos isômeros são menores que a dos respectivos complexos. As diferenças, na região de baixas energias, no comportamento das seções de choque dos complexos A até G podem ser atribuídas aos diferentes valores de momento de dipolo permanente dos complexos. Das figuras 4.11 e 4.12 (painel direito) vemos que o efeito da correção do dipolo é o aumento na magnitude das ICSs (quando comparadas ao cálculo sem a correção de Born-closure), seguindo os valores dos momentos de dipolo permanente, como podemos ver na tabela 4.3.

Uma análise importante deve ser feita, antes de seguirmos. Freitas *et al.* [30], investigaram os efeitos eletrostáticos através da carga de Mulliken do soluto no complexo. Foi observado que a ressonância se estabilizava para os complexos onde a molécula de ácido fórmico tinha sinal positivo. E a ressonância se desestabilizava para quando o sinal da carga do soluto dos complexos era negativa. Isso acontece pois, quando a carga do soluto é positiva o elétron do contínuo sente um potencial mais atrativo, fazendo com que a ressonância se estabilize, e logo, quando a carga do soluto é negativa, o elétron do contínuo sente um potencial repulsivo, fazendo com que a ressonância se desestabilize.

Com esta discussão apontada por Freitas *et al.* [30], para o caso de pósitrons podemos concluir que aconteceria o contrário, ou seja, para os complexos cujo ácido fórmico apresenta o sinal da carga líquida positiva, o pósitron do contínuo iria sentir um

potencial mais repulsivo, e os que apresentam carga líquida negativa, o pósitron sentiria um potencial mais atrativo.

Fazendo relação com o assunto discutido acima, foi investigado o comportamento da seção de choque da onda- s e sua respectiva autofase da a molécula de água, ácido fórmico isolado e complexos. Os resultados estão mostrados nas figuras 4.13 e 4.14.

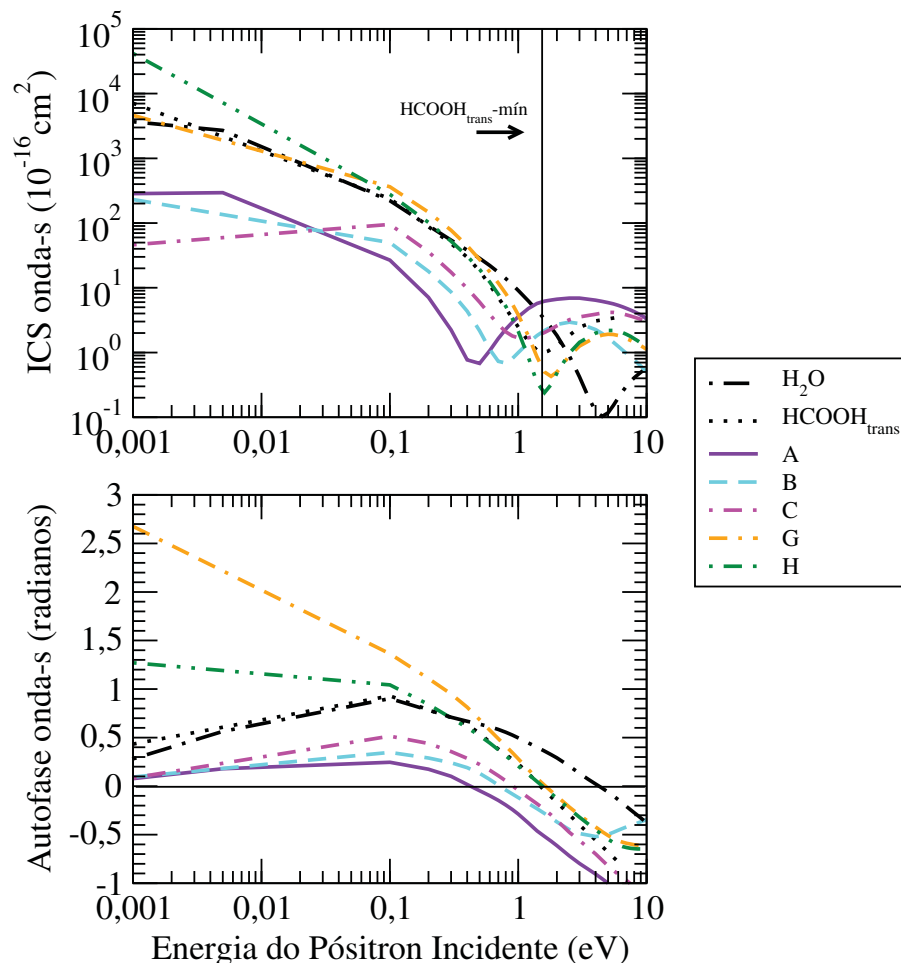


Figura 4.13: Seção de choque integral da onda- s (painel superior) e sua respectiva autofase (painel inferior) para as moléculas de água, ácido fórmico-*trans* e complexos-*trans*. A linha preta na vertical no painel superior indica a posição do mínimo encontrado para o ácido fórmico na fase gasosa.

Iniciando a discussão com os resultados dos complexos-*trans*, o painel superior da figura 4.13 mostra a seção de choque em $\ell = 0$ e o painel inferior a autofase. A seção de choque da onda- s apresenta um mínimo bem pronunciado para os sistemas em questão e, olhando para a posição dos mínimos, estas correspondem com os mesmos valores de energia onde a autofase muda de sinal, ou seja, o potencial de interação passa de atrativo para repulsivo. O que se quer discutir nesse ponto é que, quando o potencial fica mais atrativo, no caso de pósitrons, o mínimo se desloca para direita em energia, esse comportamento foi visto para a molécula de pirazina, onde na medida que a polarização era aumentada,

o potencial ficava mais atrativo e o mínimo de Ramsauer-Townsend se deslocava mais para direita².

Então, seguiu-se com a mesma discussão apresentada por Freitas *et al.*, ou seja, investigando o sinal da carga líquida dos complexos e seus respectivos valores absolutos, com a mesma base empregada nos cálculos de espalhamento. O que se pôde notar foi que, na medida em que a carga no soluto se tornava mais positiva, como no complexo A por exemplo, o mínimo se deslocava mais para a esquerda, mostrando que o potencial é menos atrativo. Um contra exemplo é, no caso do complexo G, o qual possui menor valor para uma carga líquida com sinal negativo, o mínimo se deslocou mais para direita, mostrando que o potencial sentido é mais repulsivo.

Calculando os valores da carga líquida foi obtida a seguinte escala para os solutos dos complexos-*trans*:

$$\text{complexo-G} < \text{complexo-H} < \text{complexo-C} < \text{complexo-B} < \text{complexo-A}$$

Na tabela 4.6 são apresentados os valores de energia, em eV, da posição dos mínimos, de acordo com a figura 4.13.

Tabela 4.6: Sinal da carga líquida $q_{(líquida)}$ para os complexos e posição dos mínimos (em eV) encontrados na seção de choque da onda-*s*, para os sistemas *trans* e molécula de água.

Sistema	$q_{(líquida)}$	Mínimo
H ₂ O		4,5
<i>trans</i> -HCOOH		1,6
A	+	0,5
B	+	0,8
C	+	1,0
G	–	1,8
H	–	1,6

Seguindo, para os isômeros-*cis* a seção de choque para a onda-*s* e a respectiva autofase, são mostradas nos painéis superior e inferior da figura 4.14.

² É importante chamar a atenção do leitor quanto ao significado do mínimo apresentado na seção de choque da onda-*s* dos complexos de ácido fórmico. Os mínimos discutidos ao longo dessa seção não são, de fato, mínimos do tipo Ramsauer-Townsend, uma vez que esse tipo de mínimo só aparece em moléculas que não possuem momento de dipolo permanente, como é o caso da molécula de pirazina, por exemplo.

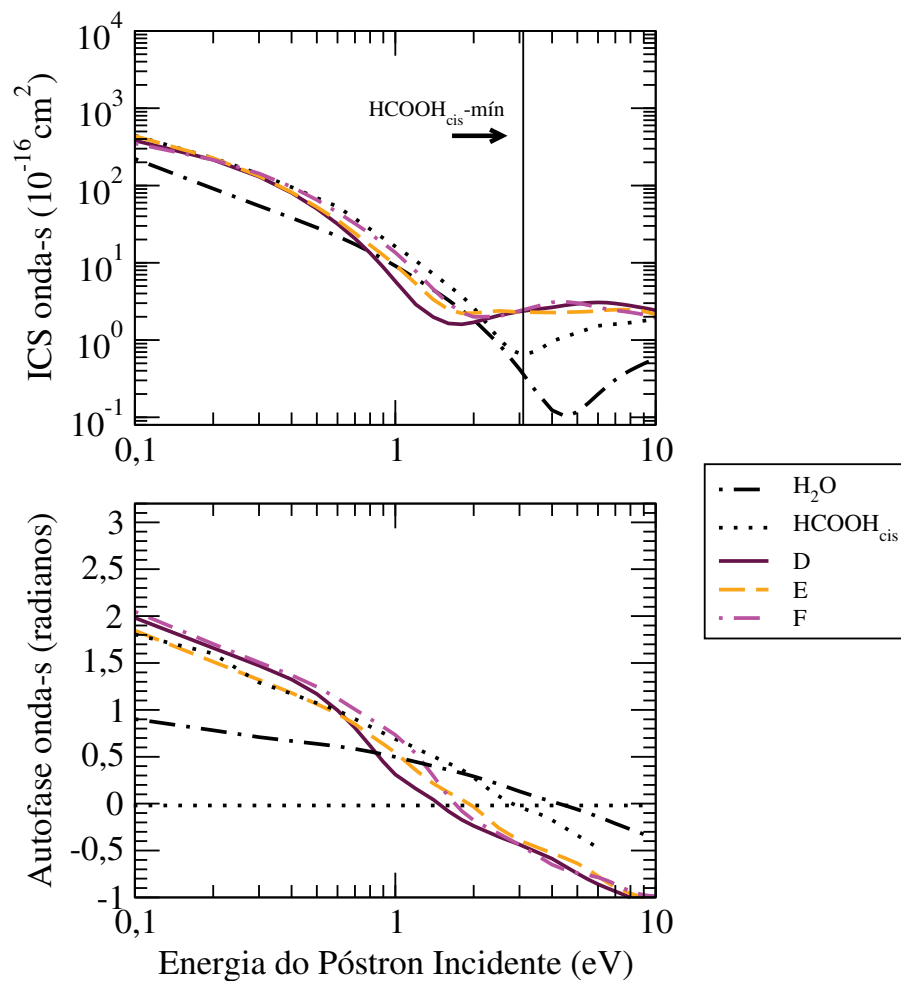


Figura 4.14: Seção de choque integral da onda- s (painel superior) e sua respectiva autofase (painel inferior) para as moléculas de água, ácido fórmico- cis e complexos- cis . A linha preta na vertical no painel superior indica a posição do mínimo encontrado para o ácido fórmico na fase gasosa.

O mínimo presente em cada seção de choque não é tão acentuado como no caso dos isômeros *trans*, ainda assim, o mesmo comportamento discutido anteriormente é observado, se forem comparadas as posições centrais de cada mínimo, como pode ser visto na tabela 4.7. E, a carga líquida em seu valor absoluto, obedece a seguinte escala:

$$\text{complexo-I} < \text{complexo-J} < \text{complexo-E} < \text{complexo-F} < \text{complexo-D}$$

Tabela 4.7: Sinal da carga líquida $q_{(líquida)}$ para os complexos e posição dos mínimos (em eV) encontrados na seção de choque da onda-s, para os sistemas *cis* e molécula de água.

Sistema	$q_{(líquida)}$	Mínimo
H ₂ O		4,5
<i>cis</i> -HCOOH		3,1
D	+	1,7
E	+	1,9
F	+	1,8
I	—	
J	—	

O que se pôde concluir com essa análise foi que, assim como constatado por Freitas e colaboradores, existe uma relação da carga líquida presente no soluto e o comportamento da seção de choque dos complexos. Esse interessante comportamento é acessado através da análise da seção de choque da onda-s, para o caso de póstrons.

Nas figuras 4.15 e 4.16 são mostradas as seções de choque diferenciais na energia de 10 eV calculadas para os complexos *trans* e *cis*, respectivamente. Para as seções de choque diferenciais, além das DCSs usuais, foram investigadas duas outras diferentes abordagens, com o objetivo de tentar obter mais informações sobre como o efeito da microsolvatação altera a seção de choque do ácido fórmico.

Para que fosse possível a realização das análises que serão conduzidas a seguir, foram realizados cálculos de espalhamento de póstrons para a molécula de água, na geometria de equilíbrio e utilizando a mesma base empregada para os isômeros do ácido fórmico nos cálculos de espalhamento. O mesmo critério de polarização anteriormente descrito para tais sistemas foram empregados nos cálculos para a molécula de água.

O resultado da seção de choque diferencial da molécula de água (em 10 eV), foi somado com a seção de choque diferencial de cada isômero, ou seja, foi utilizado a seguinte relação, para a primeira abordagem:

$$DCS^{\text{grupo}} = DCS^{\text{H}_2\text{O}} + DCS^{(\text{isômero})}. \quad (4.1)$$

O resultado da soma entre a $DCS^{\text{H}_2\text{O}}$ e $DCS^{(\text{isômero})}$ (isômero *trans* ou *cis*), é representado pela curva cheia em verde claro nas figuras 4.15 e 4.16.

Como segunda abordagem, foi realizada a soma das amplitudes de espalhamento dos isômeros (*trans* ou *cis*) e da molécula de água. A diferença entre as DCS^{grupo} (equação 4.1) e DCS_{Amps} é que, nesse caso é levado em conta os termos de interferência, como pode ser visto na equação (4.2),

$$DCS_{\text{Amps}} = |f_{\text{H}_2\text{O}} + f_{\text{isômero}}|^2, \quad (4.2)$$

onde $f_{\text{H}_2\text{O}}$ é o termo referente a amplitude da molécula de água e $f_{\text{isômero}}$ é o termo da amplitude do isômero em sua fase gasosa. Os resultados são representados pela curva cheia em azul nas figuras 4.15 e 4.16.

Na figura 4.15 temos as DCSs para os complexos A (painel 1), B (painel 2), C (painel 3), G (painel 4) e H (painel 5). Os resultados são mostrados para ângulos de espalhamento maiores que 30° , pois a seção de choque não é significativamente afetada pelo potencial de dipolo a partir desse ângulo. A partir desta figura vemos que a água não parece exercer tanta influência na seção de choque dos complexos A, B e G em ângulos acima de 60° , pois as DCSs possuem um comportamento bastante semelhante ao da DCS da molécula isolada. Para os complexos D, E, F, I e J, a seção de choque diferencial é mostrada nos painéis (1), (2), (3), (4) e (5), da figura 4.16, respectivamente. Para esses complexos, as respectivas DCSs, de forma geral, seguem a tendência do resultado obtido em DCS_{Amps} .

De forma geral as DCSs das estruturas complexas apresentam o mesmo padrão ondulatório, porém os mínimos estão em posições diferentes. As DCSs dos complexos trazem a assinatura da microsolvatação, ou seja, se a seção de choque dos complexos fosse apenas a soma das diferenciais da água e do isômero correspondente, seria esperado um comportamento semelhante ao da DCS_{Amps} . A diferença observada na forma das DCSs dos complexos é atribuída ao efeito da microsolvatação.

No painel (6) das figuras 4.15 e 4.16, é mostrada a comparação das DCSs dos complexos, em 10 eV. Para os complexos-*trans* não é visto nenhum comportamento semelhante entre o padrão de onda das DCSs dos complexos. Por outro lado, as DCSs para os complexos E, F e J, na figura 4.16 apresentam certas semelhanças. Esse é um comportamento interessante, uma vez que a forma que a água interage nos complexos E e F não é a mesma com a qual ela interage no complexo J.

A mesma análise já foi empregada no estudo de espalhamento de elétrons por complexos de fenol [29] e esta apresentou resultados bastante interessantes do ponto de vista da assinatura da microsolvatação. A DCS_{Amps} carrega o termo da interação entre a molécula de ácido fórmico com a água, já a $\text{DCS}^{\text{grupo}}$ contém esse termo pois, é apenas a soma das DCS de forma isolada. O efeito da microsolvatação está presente ao olharmos as DCSs de cada complexo. Como já dito, se esse efeito não estivesse contribuindo, a DCS observada para os complexos teria a mesma forma da DCS_{Amps} , onde há o termo de interação da água com o ácido fórmico e não a assinatura da microsolvatação.

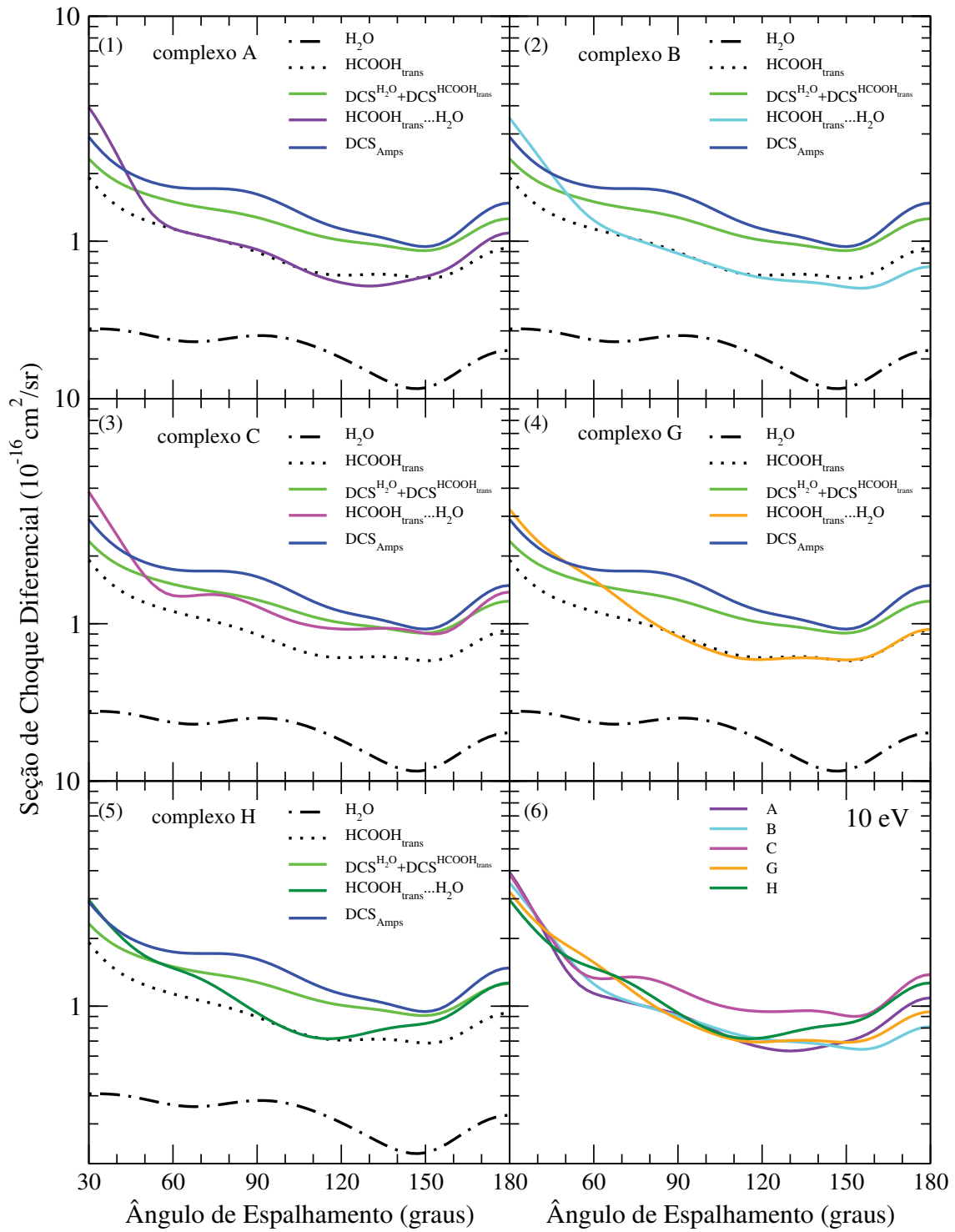


Figura 4.15: Seção de choque diferencial para o espalhamento de pósitrons, para energias de 10 eV.

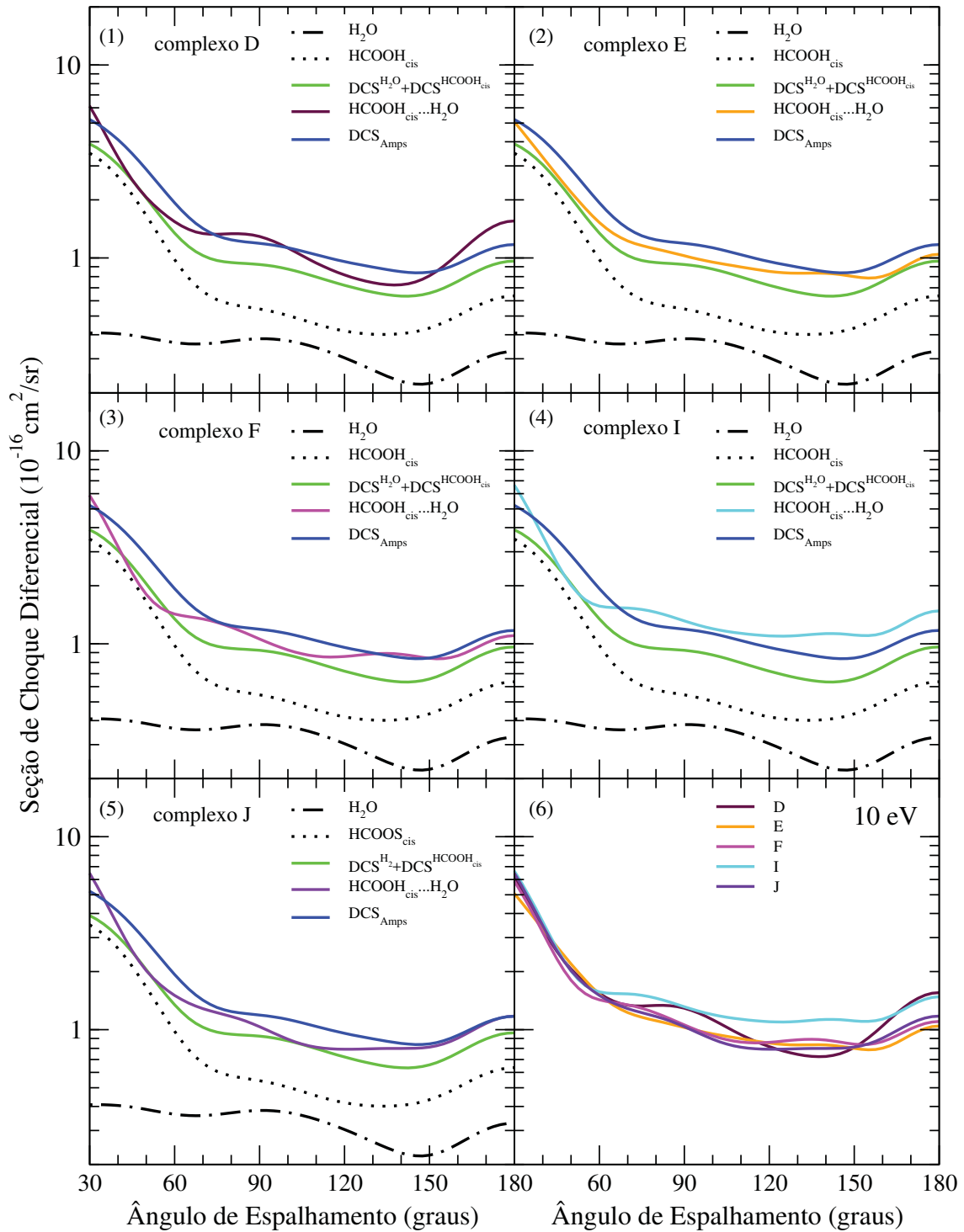


Figura 4.16: Seção de choque diferencial para o espalhamento de pósitrons, para energias de 10 eV.

Espalhamento de Elétrons por Moléculas de Tiofeno: Acoplamento Multicanal e Efeito da Microssolvatação

Nesse capítulo serão apresentados resultados de seções de choque elásticas e eletronicamente inelásticas por impacto de elétrons de baixa energia. As amplitudes de espalhamento foram obtidas através do método SMC [64,65] na versão que descreve o alvo através de pseudopotenciais [68] (SMCPP).

Em baixas energias de incidência, apenas o canal elástico está energeticamente acessível. Nesse regime de energias, o processo de colisão é dominado pelo efeito da distorção da nuvem eletrônica do alvo devido à presença do elétron do contínuo, efeito que denominamos de polarização. Na medida em que a energia de impacto aumenta o efeito da polarização da nuvem eletrônica deixa de ser o processo predominante do problema de colisão elétron-molécula, e passa a dominar o efeito de acoplamento multicanal. Esse efeito representa a competição entre os canais (estados) energeticamente acessíveis ao alvo molecular durante o processo de colisão. O número de canais acoplados em um determinado cálculo, depende da energia do elétron incidente e dos limiares dos estados eletrônicos excitados do alvo.

A molécula escolhida como tema central de estudo no presente capítulo é o tiofeno (C_4H_4S). O tiofeno é um composto aromático heterocíclico de cinco membros que contém quatro átomos de carbono e um átomo de enxofre, como pode ser visto na figura 5.1. Esse sistema apresenta um momento de dipolo permanente cujo valor calculado é 0,62 D e o valor experimental é de 0,55 D, conforme Ref. [93].

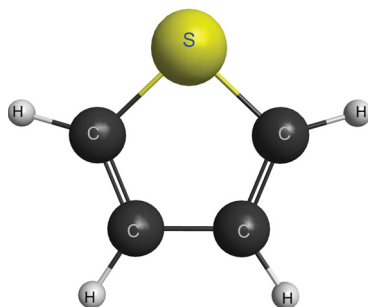


Figura 5.1: Estrutura geométrica da molécula de tiofeno (gerada com MacMolPlt [34]).

A descrição do processo de colisão de elétrons pela molécula de tiofeno tem sido objeto de estudo em trabalhos recentes tanto do ponto de vista teórico como experimental.

Empregando a técnica de espectroscopia de transmissão eletrônica (ETS), Modelli e Burrow [103] investigaram a formação de ânions na molécula de tiofeno e reportaram a existência de duas ressonâncias de caráter π^* as quais, através de cálculos de estrutura eletrônica, foram atribuídas como pertencentes às simetrias A_2 e B_1 dentro do grupo pontual C_{2v} . Aplicando o método multicanal de Schwinger, da Costa *et al.* [104] obtiveram resultados de seções de choque elásticas integral, de transferência de momento e diferencial. Esses autores também reportaram a presença de duas ressonâncias de caráter π^* centradas nas energias de 1,00 eV (simetria B_1) e 2,82 eV (simetria A_2), em boa concordância com os resultados observados nas medidas de ETS da Ref. [103], e uma ressonância de caráter σ^* localizada ao redor de 2,78 eV (simetria B_2). Utilizando o método da matriz-R, Vinodkumar *et al.* [105] similarmente calcularam seções de choque integral, de transferência de momento e diferencial para o espalhamento elástico da molécula de tiofeno. Tais resultados foram complementados por seções de choque de excitação por impacto de elétrons envolvendo transições eletrônicas entre o estado fundamental e os primeiros estados excitados de mais baixa energia. Além das ressonâncias de forma previamente reportadas nas Refs. [103, 104], uma ressonância do tipo caroço excitado, aparecendo na energia de 8,06 eV, foi também identificada por esses autores. Seções de choque elástica e de ionização para energias até 3000 eV obtidas de acordo com os modelos de regra de aditividade e *binary-encounter-Bethe* (BEB), respectivamente, foram fornecidos por Mozejko e co-autores [106]. Uma análise detalhada da formação de ressonâncias na colisão de elétrons com tiofeno foi considerada em um esforço conjunto experimental e teórico realizado por Loupas *et al.* [107]. A partir da combinação de resultados medidos e calculados, esses autores foram capazes de identificar e caracterizar ressonâncias com caráter de forma, caroço excitado e mistura (de forma mais caroço excitado). Além de ressonâncias de forma e de caroço-excitado, os autores mencionaram a possível existência de uma outra estrutura perto de 3,3 eV designada como ressonância de Feshbach. Subsequentemente, Loupas *et al.* [108] também reportaram dados de seções de choque elástica e inelástica para o espalhamento de elétrons pelo tiofeno calculados na faixa de energia de

0,1-1000 eV. Esses resultados foram obtidos de acordo com diferentes métodos teóricos, sendo que o método da matriz-R foi aplicado na região de baixas energias enquanto o método IAM-SCAR foi utilizado para na região intermediária e de altas energias. Mais recente, medidas experimentais de seção de choque total para o espalhamento de elétrons por moléculas de tiofeno foram determinadas por Lozano *et al.* [109]. As medidas foram realizadas com o aparato de feixe de transmissão de elétrons magneticamente confinados e foram apresentados na faixa de energia de 1 eV a 300 eV. Finalmente, Jones *et al.* [110] mediram seção de choque de fotoabsorção absoluta para o tiofeno utilizando radiação síncrotron. As características experimentais observadas no espectro de absorção foram complementadas por cálculos teóricos realizados no nível de aproximação teoria do funcional da densidade dependente do tempo, que permitiu uma atribuição mais consistente do espectro do tiofeno.

Esse capítulo está dividido em seções de acordo com os níveis de cálculos realizados para esse sistema. Primeiramente, na seção 5.1, serão mostrados os resultados de seção de choque elástica e também eletronicamente inelástica, onde essa última contempla a descrição da transição entre o estado fundamental e primeiro estado excitado da molécula de tiofeno. Na seção 5.2 a descrição do referido processo de excitação eletrônica, feita na seção 5.1, é aprimorada e, agora, o nível de cálculo é de até 61-canaís acoplados. Já na seção 5.3 serão mostrados os resultados para o canal elástico, no qual agora a molécula de tiofeno está microssolvatada. E, por fim, foi escolhido um dos complexos mostrados na seção 5.3 e o assunto sobre a influência que a microssolvatação exerce sobre o processo de excitação eletrônica será tratado na seção 5.4. No apêndice G, são dados alguns detalhes sobre, as etapas de um cálculo MOB-SCI e o protocolo seguido para a obtenção das estruturas microssolvatadas.

5.1 Excitação eletrônica para o estado 3B_2

5.1.1 Detalhes computacionais

O estado fundamental do tiofeno (X^1A_1) foi calculado dentro da aproximação de Hartree-Fock. Cálculos de estado ligado e de espalhamento foram realizados dentro do grupo pontual C_{2v} na geometria de equilíbrio experimental [93].

Nos presentes cálculos foi empregado um conjunto base de Gaussianas-Cartesianas gerado de acordo com uma aproximação variacional, conforme a referência [111], para descrever o estado fundamental e os estados excitados da molécula de tiofeno. A fim de representar os átomos de carbono e enxofre, foi utilizada a base $5s5p2d$, cujos os expoentes estão listados na tabela 5.1. Para os átomos de hidrogênio se faz uso da base $4s/3s$ gerada de acordo com Dunning [112], e aumentada de uma função do tipo p com expoente igual a 0,75. A tabela 5.2 mostra os valores dos expoentes e coeficientes do hidrogênio.

Tabela 5.1: Expoentes de funções de base de Gaussianas Cartesianas para os átomos de enxofre e carbono.

Tipo	Enxofre	Carbono
<i>s</i>	7,649093	12,49628
<i>s</i>	1,743283	2,470286
<i>s</i>	0,789128	0,614028
<i>s</i>	0,302805	0,184028
<i>s</i>	0,063475	0,039982
<i>p</i>	7,203417	5,228869
<i>p</i>	3,134723	1,592058
<i>p</i>	0,529380	0,568612
<i>p</i>	0,154155	0,210326
<i>p</i>	0,035523	0,072250
<i>d</i>	1,163168	0,603592
<i>d</i>	0,240526	0,156753

Tabela 5.2: Expoentes de funções de base de Gaussianas Cartesianas para os átomos de hidrogênio.

Tipo	Expoente	Coeficiente
<i>s</i>	13,3615	0,130844
<i>s</i>	2,0133	0,921539
<i>s</i>	0,4538	1,000000
<i>s</i>	0,1233	1,000000
<i>p</i>	0,7500	1,000000

As seções de choque calculadas nesse trabalho foram obtidas dentro da aproximação MOB-SCI [113, 114] e os pares escolhidos para esse nível de cálculo, tiveram o propósito de descrever um estado excitado do alvo em particular, a saber, o estado 3B_2 .

A configuração eletrônica de valência do estado fundamental X^1A_1 da molécula de tiofeno é

$$(6a_1^2)(7a_1^2)(4b_2^2)(8a_1^2)(5b_2^2)(9a_1^2)(6b_2^2)(10a_1^2)(7b_2^2)(2b_1^2)(11a_1^2)(3b_1^2)(1a_2^2).$$

Para a presente investigação primeiro foi realizado um cálculo Full-Single CI (FSCI) o qual forneceu um número total de 2223 estados. Então, como já mencionado no capítulo 1, utilizando uma combinação específica de pares buraco-partícula na composição do espaço ativo de excitações simples, somos capazes de fornecer uma descrição adequada para o estado tripleto de mais baixa energia da molécula de tiofeno, o estado 3B_2 . Essa descrição foi possível com um conjunto constituído de três pares buraco-partícula $[(2b_1 \rightarrow 2a_2), (3b_1 \rightarrow 2a_2) \text{ e } (1a_2 \rightarrow 4b_1)]$ que deram origem a três estado tripletos e três estados singletos. Entre esses estados, um deles é o estado físico de interesse (isto

é, o estado eletronicamente excitado 3B_2) e os outros cinco são considerados pseudoestados. O cálculo MOB-SCI foi efetuado a fim de proporcionar uma descrição mais precisa apenas do primeiro estado excitado. Estados que possuem uma energia mais alta do que este estado, obtidos através desta estratégia são tratados como pseudoestados, isto é, são estados sem um significado físico propriamente dito.

Como pode ser observado na tabela 5.3, os valores dos limiares de abertura para o primeiro estado excitado, obtidos por meio dos presentes cálculos (FSCI e MOB-SCI) mostram um bom acordo quando comparados aos dados disponíveis na literatura.

Tabela 5.3: Presentes resultados obtidos a partir dos cálculos FSCI e MOB-SCI para a energia de excitação do estado fundamental para o primeiro estado excitado da molécula C_4H_4S em elétron-volts (eV). Os cálculos aqui apresentados foram comparados com os seguintes resultados disponíveis na literatura: Cálculo DFT/MRCI [115]; Cálculo CAS-CI [105]; Cálculo MRD-CI [116]; Experimental [117]; Experimental (EELS) e cálculo CASSCF [31]. O restante dos MOB-SCI pseudoestados são três estados singletos abrindo nas energias de 7,25, 9,96, e 13,66 eV e dois estados tripletos abrindo em 7,33 e 12,42 eV.

Estado	FSCI	MOB-SCI	Ref. [115]	Ref. [105]	Ref. [116]	Ref. [117]	Ref. [31]
1^3B_2	3,08	3,41	3,53	4,51	4,45	3,75	3,72

Juntamente com o canal elástico, os estados excitados obtidos de acordo com a estratégia MOB-SCI também participam como canais energeticamente acessíveis ao alvo molecular durante o processo de colisão (ver equação (2.47)), dando origem a um cálculo de acoplamento de até sete canais.

A respeito dos diferentes níveis de cálculo apresentados nesse trabalho, foi empregado o uso da nomenclatura $N_{open}ch-SE$ e $N_{open}ch-SEP$, cujo significado será explicado abaixo. Na equação (2.47), N_{open} é igual a 1 se apenas o canal elástico está energeticamente acessível; de outra forma, se N_{open} é igual a 2, além do canal elástico, o primeiro estado excitado também está energeticamente acessível, e assim por diante até N_{open} igual a 7.

Além disso, no nível de aproximação $N_{open}ch-SEP$, o espaço de polarização consiste de CSFs construídas a partir de excitações virtuais do tipo singlete e tripleto (espaço de canais fechados) de todos os orbitais ocupados até os 41 primeiros IVOs de mais baixa energia, enquanto o mesmo conjunto de IVOs também é usado como orbitais de espalhamento. Foram incluídas ainda, as CSFs construídas a partir dos pares buraco-partícula presentes no espaço ativo de canais acoplados, com todos os IVOs considerados como orbitais de espalhamento.

Usando o procedimento acima descrito foram obtidas 6192 CSFs para a simetria A_1 , 5049 para a simetria B_1 , 6159 para a simetria B_2 e 5014 para a simetria A_2 , fornecendo um total de 22414 configurações para a descrição do processo de espalhamento. Por outro

lado, no nível $N_{open}ch-SE$, nos casos quando $N_{open} \geq 2$, a polarização proveniente do espaço de canais acoplados é incluída, mas a polarização vinda de excitações virtuais não¹. Nessa situação, a dimensão do espaço de configurações é a seguinte: 243 CSFs para a simetria A_1 , 88 para a simetria B_1 , 257 para a simetria B_2 e 96 para a simetria A_2 .

Particularmente, no nível $1ch-SE$, a polarização originária do espaço de canais acoplados não fornece nenhuma contribuição. Isso é, nesse caso, dispõe-se de um cálculo puramente estático-troca, sem qualquer contribuição dos efeitos decorrentes da polarização do alvo.

5.1.2 Resultados

O intuito da presente investigação é analisar a influência dos efeitos de polarização sobre o processo de excitação eletrônica por impacto de elétrons. Já foi visto para as moléculas de furano [61] e etileno [62] que um dos aspectos que mais contribuem neste assunto é a existência de ressonâncias de forma no canal elástico na região de abertura dos estados excitados de mais baixa energia. Como já mostrado em trabalhos da literatura [104,107] a molécula de tiofeno possui ressonâncias nas vizinhanças da abertura do primeiro estado excitado, duas de caráter π^* nas simetrias A_2 e B_1 e outra de caráter σ^* na simetria B_2 . Visando avaliar o impacto dos efeitos da polarização na seção de choque para a transição eletrônica $X^1A_1 \rightarrow {}^3B_2$ da molécula de tiofeno, vamos analisar a seção de choque de decomposição por simetria para cada representação irredutível do grupo pontual C_{2v} .

Nas figuras 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 as seções de choque elástica (painel esquerdo) e eletronicamente inelástica (painel direito), para as simetrias A_2 , B_1 , B_2 e A_1 , são mostradas nos níveis de aproximação a 1-canal e a 2-canais, com e sem a inclusão dos efeitos de polarização. Os resultados representados pela curva preta segmentada foram obtidos no nível a 1-canal na aproximação estático-troca ($1ch-SE$) enquanto que, os resultados representados pela curva azul cheia foram obtidos também no nível 1-canal mas na aproximação estático troca mais polarização ($1ch-SEP$). A linha vermelha tracejada-ponto representa a seção de choque obtida dentro do nível a 2-canais na aproximação estático-troca ($2ch-SE$). Aqui é importante mencionar que, para esse nível de cálculo, apenas o espaço ativo gerado conforme a abordagem MOB-SCI polariza o alvo. Nesse caso, é dito que o alvo é levemente polarizado e não é um cálculo puramente SE, como é o caso do nível $1ch-SE$. E por fim, a curva verde cheia representa os resultados obtidos no nível a 2-canais com o inclusão dos efeitos de polarização ($2ch-SEP$). A linha vertical preta, no painel esquerdo das figuras 5.2 -5.5, está indicando a abertura do primeiro estado excitado.

Começando a análise pela simetria A_2 , no painel esquerdo, a ressonância aparece

¹ Refere-se a polarização de canais acoplados, aquelas onde as configurações foram construídas a partir dos pares buraco-partícula.

no canal elástico centrada em torno de 5,10 eV e 2,84 eV nos cálculos 1ch-SE e 1ch-SEP, respectivamente. Como esperado, devido à inclusão dos efeitos de polarização (causada pela presença do elétron incidente e representada por excitações virtuais do alvo) a ressonância do nível SEP se move para mais baixas energias, em relação ao nível SE. No nível de aproximação 2ch-SE, o centro da ressonância aparece em torno de 4,20 eV, ou seja, cerca de 0,9 eV abaixo da posição observada no nível de aproximação 1ch-SE.

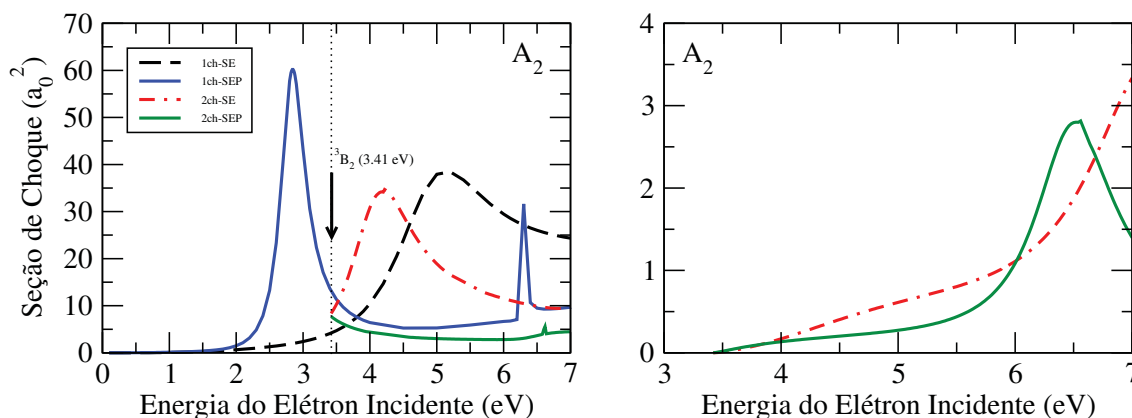


Figura 5.2: Seção de choque parcial elástica (painel esquerdo) e eletronicamente inelástica (painel direito) para a simetria A_2 . Nos cálculos 1ch-SE e 1ch-SEP apenas o canal elástico está aberto. Nos cálculos 2ch-SE e 2ch-SEP os canais elástico (1A_1) e inelástico (3B_2) estão abertos.

Tais resultados mostram que, nos cálculos realizados nos níveis 1ch-SE e 2ch-SE, a estrutura ressonante é posicionada nas vizinhanças da abertura do primeiro estado excitado, 3B_2 , dando origem ao aumento de magnitude na seção de choque elástica acima de 3,41 eV. A partir disso, é possível concluir que a contribuição proveniente do canal elástico explica, no caso do cálculo 2ch-SE, o aumento na magnitude da seção de choque de excitação eletrônica correspondente, como pode ser visto no painel direito da figura 5.2. Com a inclusão dos efeitos de polarização (2ch-SEP), a ressonância se move para uma energia abaixo do limiar de abertura do primeiro estado excitado e, assim, a contribuição da estrutura ressonante, na seção de choque de excitação eletrônica, é reduzida.

Ainda na figura 5.2 (painel direito), observa-se que o cálculo 2ch-SE indica a presença de um pico em torno de 7 eV. Com a inclusão dos efeitos de polarização (cálculo 2ch-SEP) a posição dessa estrutura passa a estar centrada próximo de 6,4 eV. Portanto, para energias acima desse valor é observado uma inversão na situação descrita acima, ou seja, devido à presença de uma ressonância de caroço excitado em 6,4 eV, a magnitude da seção de choque inelástica no cálculo 2ch-SEP se torna maior do que a do cálculo 2ch-SE. Considerando o interesse na identificação e caracterização de ressonâncias na colisão elétron-molécula, em particular para o processo de excitação eletrônica, uma discussão mais detalhada da natureza dessa ressonância será apresentado mais adiante.

Na figura 5.3 é mostrado que, na seção de choque elástica para a simetria B_1 a ressonância correspondente ao cálculo 1ch-SE está centrada em 2,85 eV e, após a inclusão dos efeitos de polarização (cálculo 1ch-SEP), essa estrutura passa a estar localizada próximo de 0,94 eV. A ausência da contribuição do *tail* dessa ressonância é responsável pela redução na magnitude da seção de choque do cálculo 2ch-SE para 2ch-SEP.

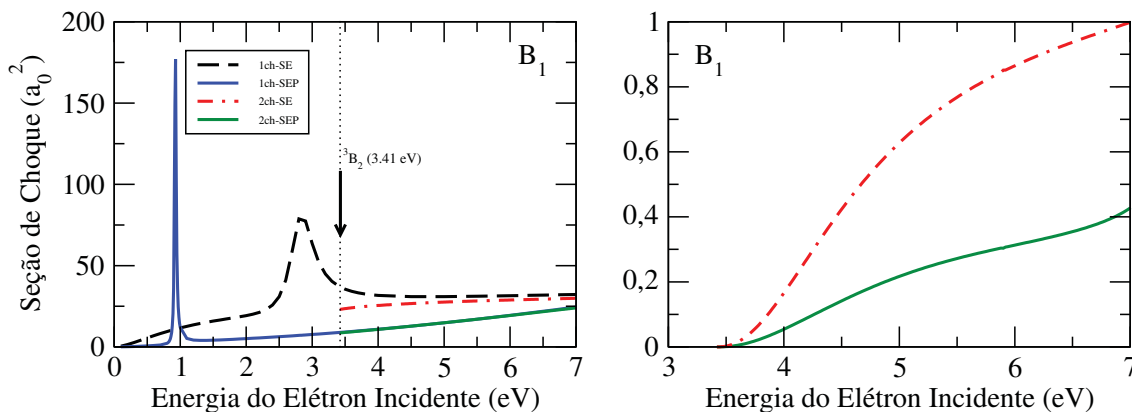


Figura 5.3: Seção de choque parcial elástica (painel esquerdo) e eletronicamente inelástica (painel direito) para a simetria B_1 . Nos cálculos 1ch-SE e 1ch-SEP apenas o canal elástico está aberto. Nos cálculos 2ch-SE e 2ch-SEP os canais elástico (1A_1) e inelástico (3B_2) estão abertos.

Além disso, para energias acima de 3,41 eV, as seções de choque elásticas obtidas nos níveis 2ch-SE e 2ch-SEP possuem a mesma magnitude daquelas obtidas em 1ch-SE e 1ch-SEP, respectivamente. A comparação entre os resultados de 2h-SE e 2ch-SEP revelam que a magnitude da seção de choque elástica também diminui com a inclusão dos efeitos de polarização, como esperado. Portanto, a redução na magnitude observada na seção de choque inelástica (figura 5.3 painel direito) também pode ser entendida como um efeito colateral da inclusão dos efeitos de polarização.

A última simetria que possui uma estrutura ressonante no canal elástico na região próxima ao limiar de abertura do estado 3B_2 do tiofeno, é a simetria B_2 . Nesse caso particular, chegamos a conclusão diferente daquela reportada para as simetrias A_2 e B_1 . Como pode ser observado no painel esquerdo da figura 5.4, o pico da estrutura observada no cálculo elástico está localizado em torno de 5,50 eV em 1ch-SE e 2,50 eV em 1ch-SEP. Essa mesma ressonância, no nível 2ch-SE, está centrada em uma posição equivalente e a seção de choque correspondente tem uma magnitude similar da observada no cálculo 1ch-SE. De forma equivalente, a curva que representa os resultados 2ch-SEP mostra o mesmo comportamento da curva obtida no nível 1ch-SEP.

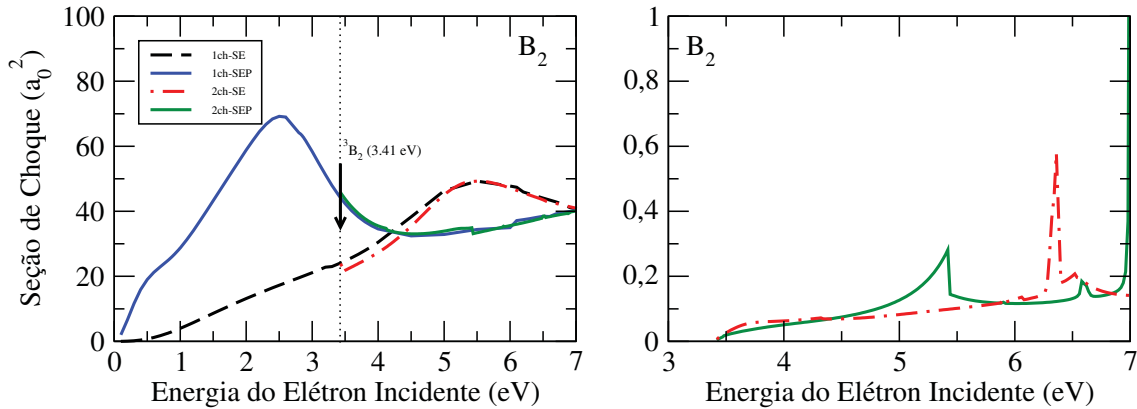


Figura 5.4: Seção de choque parcial elástica (painel esquerdo) e eletronicamente inelástica (painel direito) para a simetria B_2 . Nos cálculos 1ch-SE e 1ch-SEP apenas o canal elástico está aberto. Nos cálculos 2ch-SE e 2ch-SEP os canais elástico (1A_1) e inelástico (3B_2) estão abertos.

Então, olhando para a seção de choque inelástica apresentada no painel direito da figura 5.4 percebemos que a inclusão dos efeitos de polarização não exerce o mesmo efeito sobre o processo de excitação, uma vez que, os cálculos nos níveis 2ch-SE e 2ch-SEP têm uma dependência de energia e magnitude semelhante.

Como mencionado antes, a simetria A_1 não possui estruturas ressonantes no canal elástico. A seção de choque elástica, exibida no painel esquerda da figura 5.5, mostra que a curva que representa o cálculo 2ch-SEP é muito similar àquela do cálculo 1ch-SEP. A mesma afirmação pode ser feita em relação aos resultados obtidos nos níveis 2ch-SE e 1ch-SE.

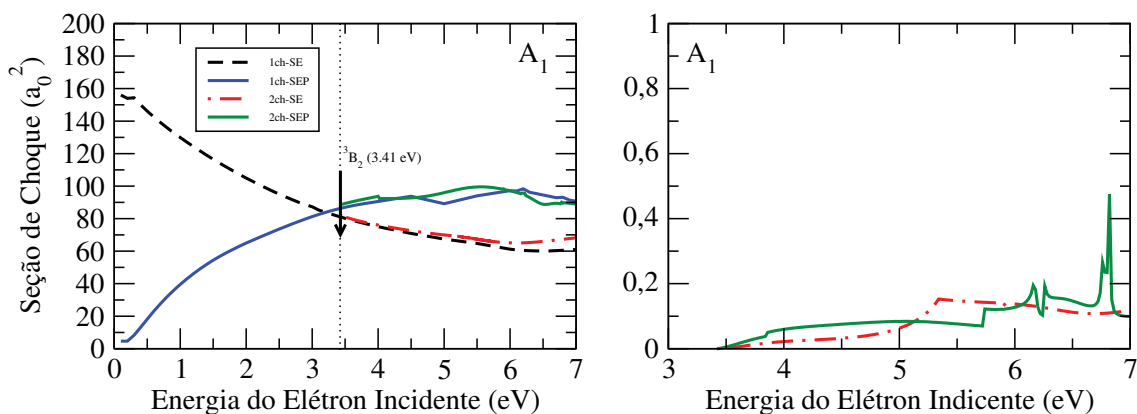


Figura 5.5: Seção de choque parcial elástica (painel esquerdo) e eletronicamente inelástica (painel direito) para a simetria A_1 . Nos cálculos 1ch-SE e 1ch-SEP apenas o canal elástico está aberto. Nos cálculos 2ch-SE e 2ch-SEP os canais elástico (1A_1) e inelástico (3B_2) estão abertos.

Além disso, próximo ao limiar de abertura do primeiro estado excitado, a diferença em termos de magnitude entre os resultados 2ch-SE e 2ch-SEP é muito pequena. Seguindo

o mesmo raciocínio já apresentado para as outras simetrias, esse fato pode explicar porque a inclusão dos efeitos de polarização não produz mudanças significativas na magnitude da seção de choque inelástica, como pode ser visto no painel direito da figura 5.5.

A partir dos resultados apresentados acima, é possível concluir que a seção de choque de excitação eletrônica para as simetrias A_2 e B_1 são consideravelmente influenciadas pela quantidade de polarização do alvo incluída nos cálculos de espalhamento. Para ambas simetrias isso acontece porque a mudança na posição das estruturas ressonantes, causada pela inclusão dos efeitos de polarização, implica numa diminuição significativa na magnitude da seção de choque obtida nos níveis de aproximação 1ch-SEP e 2ch-SEP, nas vizinhanças do limiar de abertura do primeiro estado tripleto excitado. Esse comportamento também foi observado no caso das moléculas de furano [61] e etileno [62]. Ao contrário, porém não menos interessante, também notamos que a seção de choque eletronicamente inelástica para as simetrias B_2 e A_1 permanecem praticamente inalteradas sob a influência da polarização do alvo. No caso da simetria B_2 , embora a inclusão dos efeitos de polarização tenha uma grande influência na posição da ressonância no canal elástico, esse efeito não está acompanhado a uma mudança apreciável na magnitude das seções de choque logo acima do limiar de abertura do estado 3B_2 . Finalmente, para a simetria A_2 tal resultado não é surpreendente considerando que, em todos os cálculos realizados com e sem a inclusão dos efeitos de polarização, as magnitudes das seções de choque próximo a 3,41 eV são muito parecidas.

Funções de excitação representando a transição eletrônica entre o estado fundamental e o primeiro estado eletronicamente excitado da molécula de tiofeno, são mostradas na figura 5.6 para os ângulos de espalhamento de 90 (painel superior) e 135 (painel inferior) graus.

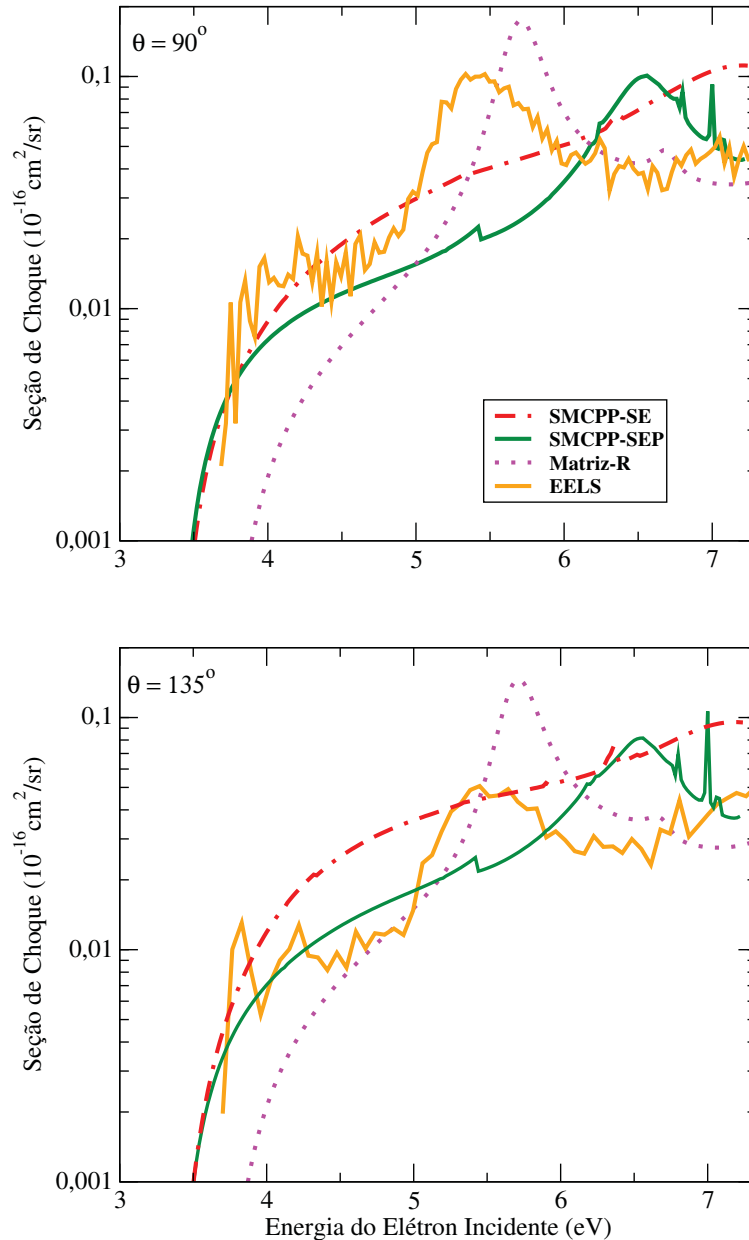


Figura 5.6: Função de excitação para ângulos de espalhamento de 90° (painel superior) e 135° (painel inferior) para a transição eletrônica entre o estado fundamental e primeiro estado eletronicamente excitado (3B_2) da molécula de tiofeno. As linhas pontilhada vermelha e sólida verde representam os cálculos obtidos através do método SMCPP. A linha pontilhada em magenta é o resultado do cálculo onde foi empregado o método da matriz-R [107]. A linha cheia laranja é o resultado experimental obtido através da técnica EELS [107].

A comparação dos resultados SMCPP obtidos de acordo com os níveis de aproximação 2ch-SE e 2ch-SEP revela que, abaixo de 6,5 eV (aproximadamente a posição em que se encontra o centro da ressonância de caroço excitado), a função de excitação tem a sua magnitude reduzida com a inclusão dos efeitos de polarização. Estes resultados também são comparados com os dados calculados através do método da matriz-R e resultados medidos através da técnica de espectroscopia de perda de energia de elétron (EELS)

reportado na referência [107] e mostram boa concordância em termos qualitativos. Em particular, no ângulo de 135° graus, o acordo entre a função de excitação reportada no presente trabalho ao nível 2ch-SEP, aquela calculada através do método da matriz-R e aquela medida por EELS é muito bom tanto em termos do formato (caracterizada por um início acentuado) quanto em termos de magnitude, mas não no que diz respeito a posição da estrutura ressonante.

Voltando agora à discussão sobre a estrutura encontrada em torno de 6,4 eV na seção de choque de excitação eletrônica, a qual foi visto ser contribuição da simetria A_2 . A diagonalização do Hamiltoniano de espalhamento no espaço configurações revela a presença um estado em 6,8 eV, cuja configuração dominante (quadrado do coeficiente é 0,52) corresponde a um buraco no orbital π_{a_2} e dupla ocupação do orbital $\pi_{b_1}^*$ (veja a figura 5.7). Ao contabilizar todas as configurações de duas partículas (configuração de polarização), a soma do quadrado dos coeficientes é igual a 0,93. Portanto, à estrutura ressonante centrada em 6,5 eV, presente na simetria A_2 da seção de choque de excitação, é atribuída um caráter do tipo carço excitado, cujos orbitais responsáveis são $(\pi_{a_2})^1(\pi_{b_1}^*)^2$.

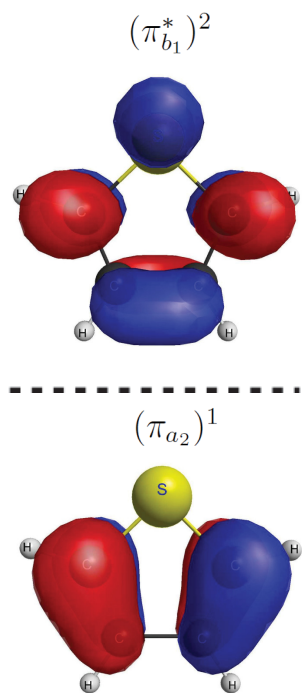


Figura 5.7: Orbitais de buraco (π_{a_2}) e partícula ($\pi_{b_1}^*$) associados com a ressonância de carço excitado na simetria A_2 .

Como mencionado antes, com o objetivo de descrever o primeiro estado excitado da molécula de tiofeno da maneira mais precisa possível, em conformidade com a estratégia MOB-SCI, foram utilizados três pares buraco-partícula (excitações simples) levando a um cálculo com até 7-canais acoplados. A seguir, será comparada a seção de choque diferencial elástica obtida de acordo com diferentes esquemas de acoplamento multicanal.

Mais especificamente, são apresentados e discutidos os resultados obtidos no nível de aproximação $N_{open}ch$ -SEP, onde $N = 1, 2, 4, 5$ e 7 . Avaliou-se a influência dos efeitos de acoplamento multicanal iniciando pelo nível 1ch-SEP até o nível de cálculo 7ch-SEP, como está sendo mostrado na figura 5.8 para as energias de 5 eV, 6,5 eV, 7 eV e 10 eV, e na figura 5.9 para as energias de 15 eV, 20 eV, 25 eV e 30 eV.

Como pode ser visto na figura 5.8, para energias de 5 eV, 6,5 eV e 7 eV onde apenas dois canais são considerados como abertos (isto é, energeticamente acessível ao alvo molecular), as DCSs obtidas nos níveis de aproximação 1ch-SEP e 2ch-SEP apresentam grande similaridade, tanto em termos do formato como em magnitude. Por outro lado, em 10 eV, onde há cinco canais abertos, a diferença de magnitude entre os resultados obtidos nos níveis 1ch-SEP e 5ch-SEP se torna bem mais notória.

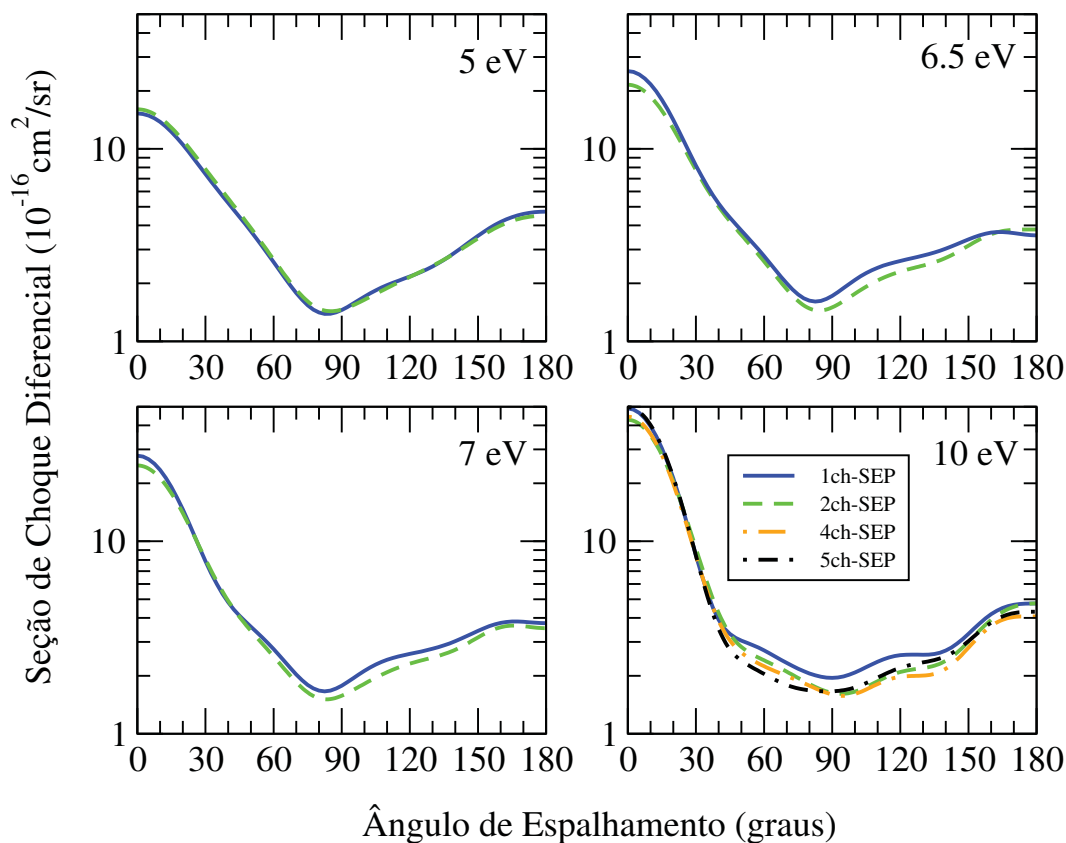


Figura 5.8: Influência dos efeitos de acoplamento multicanal sobre a seção de choque diferencial elástica para as energias de 5 eV, 6,5 eV, 7 eV e 10 eV.

Da mesma forma, para as energias de 15 eV, 20 eV, 25 eV e 30 eV, a seção de choque diferencial claramente decresce em magnitude na medida em que mais canais são incluídos nos cálculos. Embora a diferença entre as DCSs obtidas conforme os níveis de cálculo de 5ch-SEP e 7ch-SEP não seja tão significativa, ela se torna bastante evidente na comparação com os resultados obtidos nos níveis 1ch-SEP e 7ch-SEP. Quando analisados como um todo, esses resultados indicam que a inclusão dos efeitos de acoplamento multicanal nos

cálculos de espalhamento fornece o fluxo necessário (devido a competição entre todos os estados que se tornam acessíveis para o alvo em uma determinada energia) de modo que as DCSs exibem uma diminuição na sua magnitude.

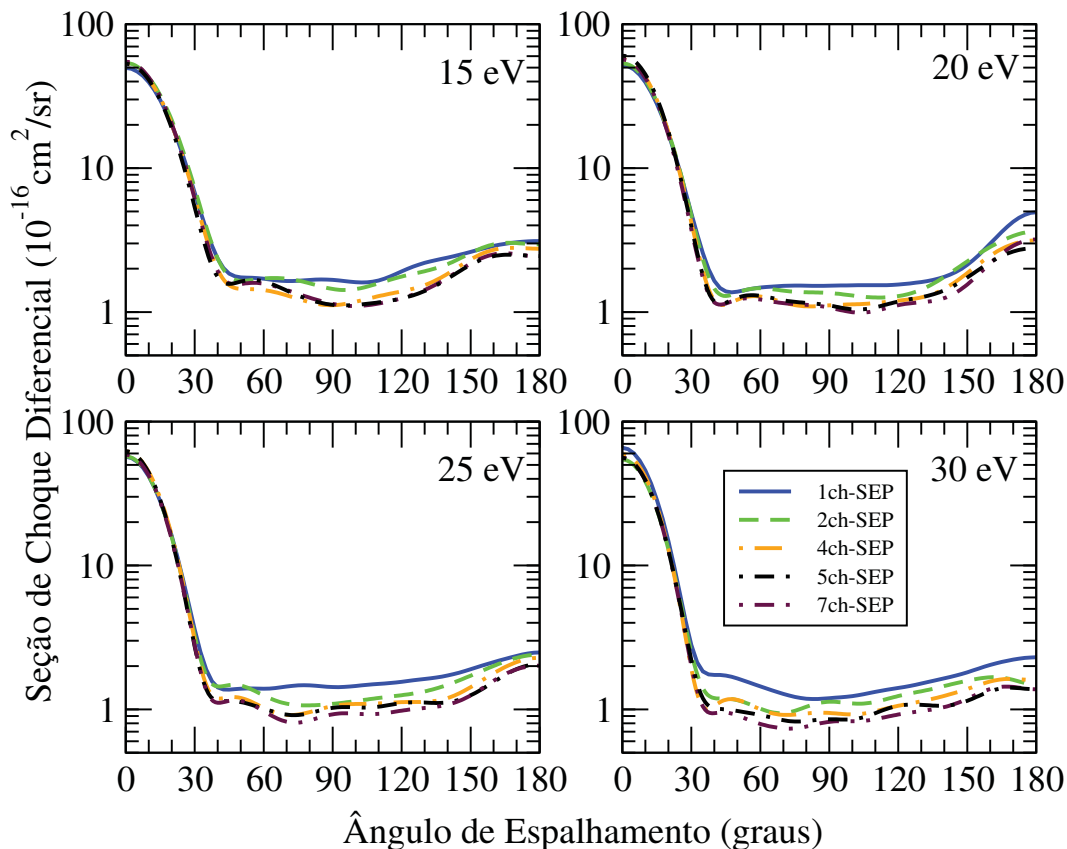


Figura 5.9: Influência dos efeitos de acoplamento multicanal sobre a seção de choque diferencial elástica para as energias de 15 eV, 20 eV, 25 eV e 30 eV

Com base neste comportamento geral, assumimos que para energias de 5 eV, 6,5 eV e 7 eV o nível de cálculo 2ch-SEP fornece o melhor resultado, seguido pelo nível 5ch-SEP para 10 eV e, finalmente o nível 7ch-SEP para as energias de 15 eV, 20 eV, 25 eV e 30 eV. A seguir, os melhores resultados serão criticamente comparados com os dados disponíveis na literatura. Do ponto de vista teórico, DCSs para a molécula de tiofeno foram obtidas através do método da matriz-R e do método IAM-SCAR [108]. Até agora, no entanto, não existem medidas experimentais disponíveis de DCSs na literatura para a molécula de tiofeno. Por essa razão, comparamos as presentes DCSs calculadas com os resultados experimentais para a molécula de furano. Na figura 5.10, são mostrados os resultados a 5 eV, 6,5 eV e 7 eV, obtidos de acordo com o cálculo 2ch-SEP, e a 10 eV, dentro do nível a 5ch-SEP. Para altas energias (15 eV, 20 eV, 25 eV e 30 eV), as DCSs para o nível de aproximação 7ch-SEP são mostradas na figura 5.11.

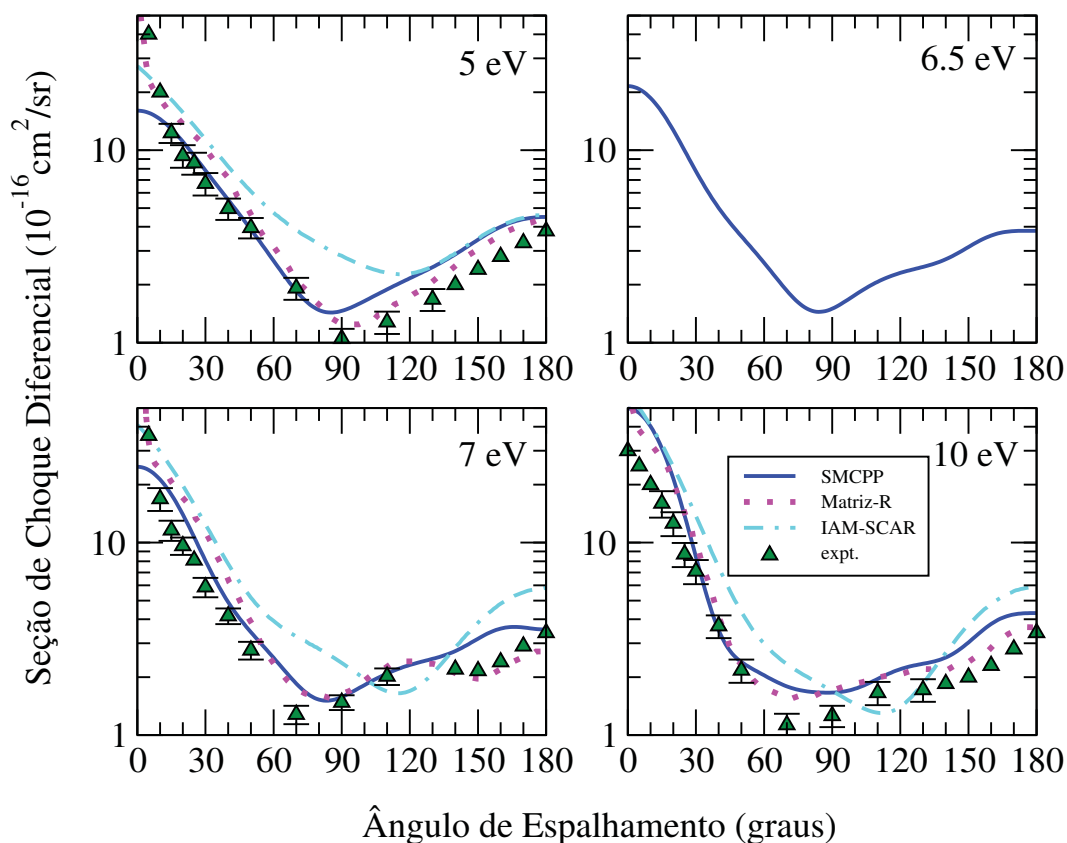


Figura 5.10: Seção de choque diferencial para a seção de choque elástica para as energias de 5 eV, 6,5 eV, 7 eV e 10 eV. Os resultados SMCPP são representados pela linha cheia azul. Comparamos estes resultados com os resultados disponíveis na literatura: matriz-R [107] e IAM-SCAR [108], representados pelas linhas pontilhada em magenta e traço-ponto em ciano, respectivamente. Os triângulos em verde representam medidas experimentais realizadas para a molécula de furano.

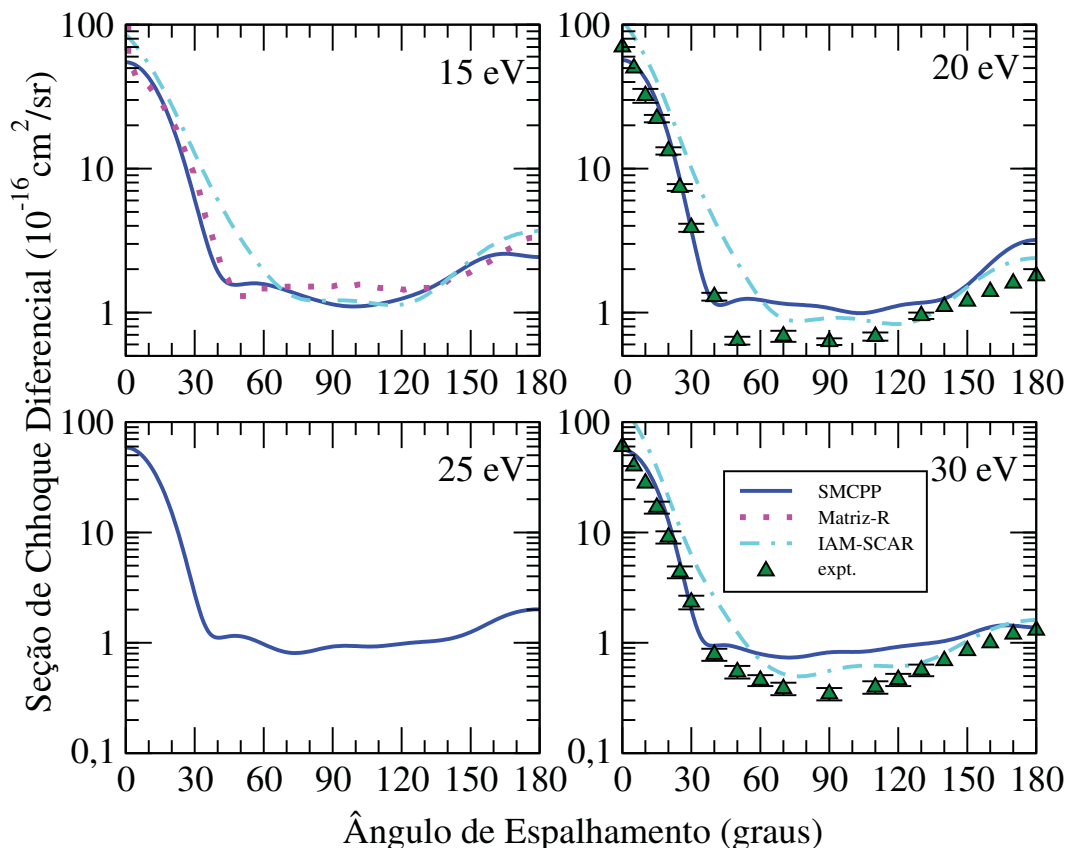


Figura 5.11: Seção de choque diferencial para a seção de choque elástica para as energias de 15 eV, 20 eV, 25 eV e 30 eV. Os resultados SMCPP são representados pela linha cheia azul. Comparamos estes resultados com os resultados disponíveis na literatura: matriz-R [107] e IAM-SCAR [108], representados pelas linhas pontilhada em magenta e traço-ponto em ciano, respectivamente. Os triângulos em verde representam medidas experimentais realizadas para a molécula de furano.

De forma geral, os presentes resultados apresentam acordo muito bom quando comparamos com as seções de choque obtidas através do método da matriz-R. A concordância entre os resultados apresentados e as DCSs obtidas por meio do método IAM-SCAR é muito boa para quase todas as energias, exceto que os mínimos da DCSs parecem estar um pouco deslocados para ângulos maiores de espalhamento quando comparados aos resultados obtidos através do método SMCPP. Com respeito a comparação com os dados experimentais da molécula de furano, observa-se que, apesar da pequena diferença na magnitude, os resultados para a molécula de tiofeno seguem o mesmo formato das DCSs do furano.

5.2 Excitação eletrônica para até 61-canais energeticamente acessíveis

Como já é bem estabelecido em diversos trabalhos envolvendo excitação eletrônica disponíveis na literatura, em especial para aqueles nos quais as seções de choque são calculadas via SMCPP [76–78, 118], à medida que mais estados são incluídos no operador de projeção de canais abertos, a seção de choque elástica tem sua magnitude diminuída. A redução na magnitude ocorre devido à perda de fluxo para os canais que, no cálculo com a inclusão de efeitos de acoplamento multicanal, tornam-se energeticamente acessíveis e, de modo geral, proporciona uma melhor concordância com os dados experimentais.

Partindo desse conhecimento prévio, optou-se em fazer um cálculo mais elaborado para a molécula de tiofeno, com o intuito de aprimorar os resultados anteriormente apresentados, via inclusão de mais canais abertos nos cálculos.

O novo nível de cálculo agora tem o intuito de descrever 24 estados excitados da molécula de tiofeno. Para realizar uma descrição adequada desses 24 estados excitados foram necessários 30 pares buraco-partícula. O embasamento na escolha desse nível de cálculo se deu através do trabalho de Loupas *et al.* [107]. Os presentes limiares de energia de cada estado, em comparação com os estados da Ref. [107] e, com alguns outros resultados disponíveis na literatura [105, 115–117], podem ser vistos na tabela 5.4. Na tabela o super índice 3 indica que o acoplamento de spin é do tipo tripleto e, o super índice 1, indica que o acoplamento de spin é do tipo singleto.

O espectro de energia que está sendo mostrado na tabela 5.4 foi organizado na ordem crescente de acordo com os resultados calculados no presente trabalho através dos cálculos FSCI e MOB-SCI. Apesar da maioria das energias de abertura dos estados estarem em bom acordo com os valores reportados por Loupas *et al.* [107], uma considerável diferença nas energias dos limiares, é observada para alguns estados. O mesmo comportamento também pode ser observado na comparação com os estados listados em outras referências que estão na tabela 5.4.

Toda a parte fundamental da descrição do alvo é a mesma que a detalhada anteriormente. Os cálculos apresentados nessa seção serão discutidos apenas dentro do nível SEP. A nomenclatura adotada aqui segue a mesma lógica da nomenclatura utilizada na seção 5.1, ou seja, $N_{open}ch$ -SEP, onde N_{open} indica o número de canais abertos a uma dada energia. Com relação ao espaço de configurações, foi seguido o mesmo procedimento anterior. A diferença está no número de configurações que foram obtidas a partir dos 30 pares buraco-partícula presentes no espaço ativo de canais acoplados. Com a inclusão desses pares na polarização, obtemos 7190 CSFs para a simetria A_1 , 5773 para a B_1 , 7195 para B_2 , e 5766 para a simetria A_2 , fornecendo um total de 25924 configurações na descrição do processo de espalhamento de elétrons pela molécula de tiofeno.

Tabela 5.4: Resultados dos cálculos FSCI e MOB-SCI para a energia de excitação de 24 estados excitados da molécula C_4H_4S em elétron-volts (eV). Os resultados calculados foram comparados com os dados reportados por Loupas *et al.* [107]: cálculo CASSCF; Salzmann *et al.* [115]: cálculo DFT/MRCI; Palmer *et al.* [116]: cálculo MRD-CI; Vinodkumar *et al.* [105]: cálculo CAS-SCI; Loupas *et al.* [107]: experimental EELS; Flicker *et al.* [117]: experimental.

Estado	FSCI	MOB-SCI	Ref. [107]	Ref. [115]	Ref. [116]	Ref. [105]	Ref. [107]	Ref. [117]
3B_2	3,08	3,41	3,72	3,53	4,45	4,51	3,72	3,75
3A_1	4,47	4,77	4,94	4,35	5,03	5,71	4,61	4,62
3A_1	5,89	6,22	6,82	—	6,82	—	—	—
1B_2	6,06	6,97	6,95	5,54	6,61	7,98	—	—
3A_2	6,11	6,45	6,46	5,77	9,82	7,68	5,9	—
3A_2	6,38	6,59	9,73	5,80	10,41	8,44	—	—
1A_2	6,55	6,65	6,88	5,88	5,78	7,89	—	—
3B_1	6,56	6,73	6,37	5,65	8,42	7,41	5,9	—
1A_2	6,65	6,89	10,05	6,10	6,39	8,52	—	—
1A_1	6,65	7,09	5,92	5,39	6,55	8,28	5,41	5,48
1B_1	6,82	6,93	6,66	5,86	6,33	7,59	—	—
3B_1	6,84	7,09	10,83	—	9,67	—	—	—
3B_2	6,96	7,27	6,91	—	5,85	—	—	—
3A_2	7,36	7,48	11,05	—	10,51	—	—	—
3B_2	7,74	7,82	10,12	—	11,98	—	—	—
3B_2	7,82	8,93	10,14	—	—	—	—	—
3A_1	7,86	8,10	9,54	—	6,82	—	—	—
1B_2	7,88	7,94	9,41	—	7,10	—	—	7,1
1A_1	8,15	8,35	8,06	—	7,12	—	—	—
1A_1	8,62	10,16	10,75	—	7,72	—	—	—
1B_2	8,86	9,26	10,63	—	7,94	—	—	—
3A_1	9,22	9,71	11,42	—	8,76	—	—	—
3B_2	9,96	10,20	10,37	—	—	—	—	—
3B_2	11,06	11,43	11,25	—	—	—	—	—

Os 30 pares buraco-partícula, que definiram a base de orbitais mínima do MOB-SCI, deram origem a 30 estados tripletos e 30 estados singletos. Nessa descrição, escolhemos a seguinte estratégia para a realização dos cálculos de espalhamento no que diz respeito ao nível de acoplamento multicanal: 2-canais; 4-canais; 30-canais; 41-canais; 48-canais; 59-canais e 61-canais. Os respectivos valores de energia dos limiares de abertura associados a cada nível de cálculo estão listados na tabela 5.5.

As figuras 5.12 e 5.13 mostram os resultados das seções de choque diferenciais elásticas obtidas para os níveis 1ch-SEP, 2ch-SEP, 4ch-SEP, 30ch-SEP, 41ch-SEP, 48ch-SEP, 59ch-SEP e 61ch-SEP. As DCSs são mostradas nas energias de 16,5 eV, 18 eV, 20 eV, 25 eV, 30 eV, 35 eV, 40 eV e 50 eV.

Tabela 5.5: Estratégia de acoplamento multicanal escolhida para a realização dos cálculos de excitação eletrônica da molécula de tiofeno.

Nível de Cálculo	Limiares de Abertura (eV)
$N_{open} = 2$	3,41
$N_{open} = 4$	6,22
$N_{open} = 30$	9,71
$N_{open} = 41$	11,91
$N_{open} = 48$	13,00
$N_{open} = 59$	14,90
$N_{open} = 61$	16,11

Por conta do aumento no tamanho do espaço de configurações, o cálculo referente aos níveis 1ch-SEP e 2ch-SEP, mostrados na seção 5.1, foram refeitos no novo espaço de configurações. A partir das figuras 5.12 e 5.13, torna-se notória a diferença de magnitude entre os diferentes os níveis de acoplamento, sobretudo entre o cálculo 1ch-SEP, onde apenas o canal elástico está energeticamente acessível, e o cálculo 61ch-SEP o qual é o cálculo mais completo, contendo 61 canais abertos. Esse comportamento mostra que os resultados estão de acordo com o que é esperado, ou seja, a diminuição na magnitude da seção de choque na medida em que mais canais vão sendo incluídos nos cálculos de espalhamento. As seções de choque obtidas nas aproximações 48ch-SEP, 59ch-SEP e 61ch-SEP estão em muito bom acordo entre si, como pode ser observado nas figuras 5.12 e 5.13. Esse comportamento sugere que em relação aos canais eletronicamente inelásticos, os presentes cálculos estão convergidos até 50 eV.

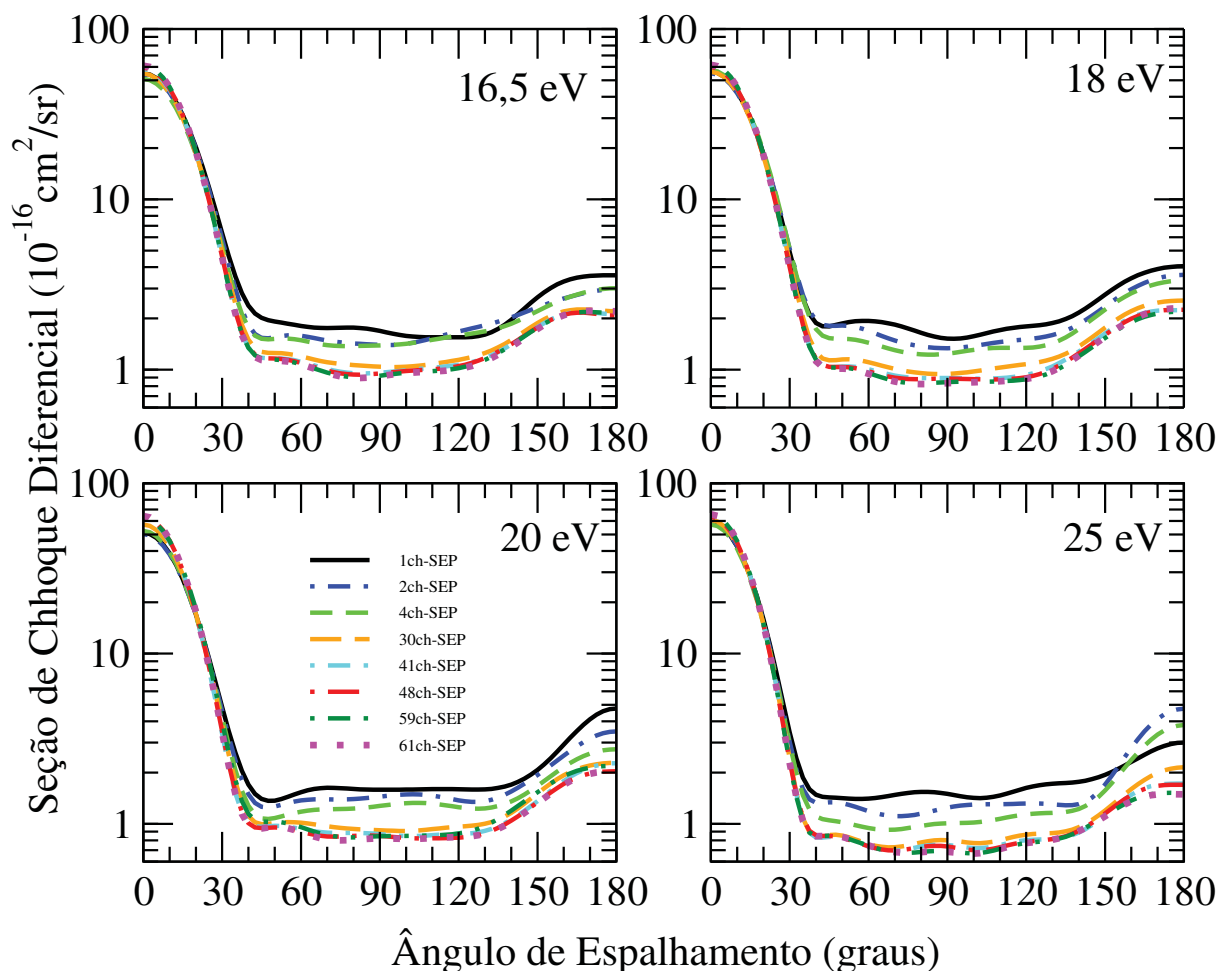


Figura 5.12: Influência dos efeitos do acoplamento multicanal sobre a seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de tiofeno para as energias de 16,5 eV, 18 eV, 20 eV e 25 eV. A linha cheia preta está representando o cálculo realizado no nível 1ch-SEP e, as demais linhas, são referentes aos níveis 2ch-SEP, 4ch-SEP, 30ch-SEP, 41ch-SEP, 48ch-SEP, 59ch-SEP e 61ch-SEP.

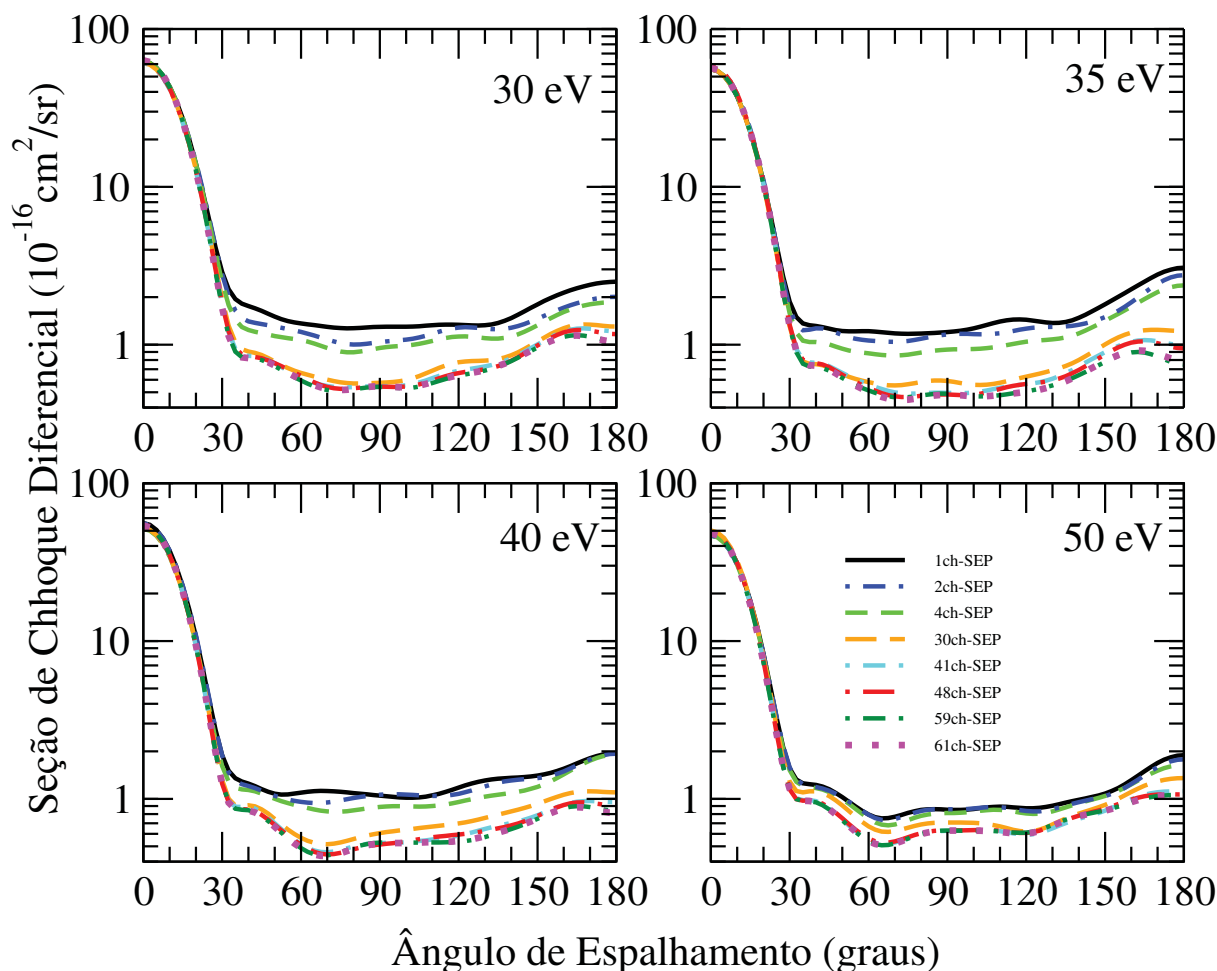


Figura 5.13: Influência dos efeitos do acoplamento multicanal sobre a seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de elétrons pela molécula de tiofeno para as energias de 30 eV, 35 eV, 40 eV e 50 eV. A linha cheia preta está representando o cálculo realizado no nível 1ch-SEP e, as demais linhas, são referentes aos níveis 2ch-SEP, 4ch-SEP, 30ch-SEP, 41ch-SEP, 48ch-SEP, 59ch-SEP e 61ch-SEP.

Na figura 5.14 é mostrada a seção de choque integral elástica para energias entre 3,42 eV até 50 eV, com a comparação entre os resultados obtidos à medida que mais canais se tornaram energeticamente acessíveis². O comportamento das ICSs que são mostradas nessa figura seguem o mesmo padrão das DCSs apresentadas anteriormente. Isto é, observa-se um sistemático decréscimo na magnitude da seção de choque integral na medida em que mais canais se tornam energeticamente permitidos. De fato, o principal efeito do acoplamento multicanal é permitir que o fluxo do canal elástico vá para os canais inelásticos, o que explica a diminuição na magnitude das seções de choque.

² O leitor deve ter notado que apenas os resultados obtidos nos níveis de cálculo 1ch-SEP, 2ch-SEP e 4ch-SEP são apresentados a partir das respectivas aberturas de seus limiares (tabela 5.5). Até o presente momento, os outros níveis de acoplamento ainda estão em processo de cálculo no Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD-SP). Por conta da alta demanda computacional que esses cálculos exigem, ainda não foi possível a realização dos cálculos em todos os níveis de acoplamento multicanal para todas as energias acessíveis em cada nível.

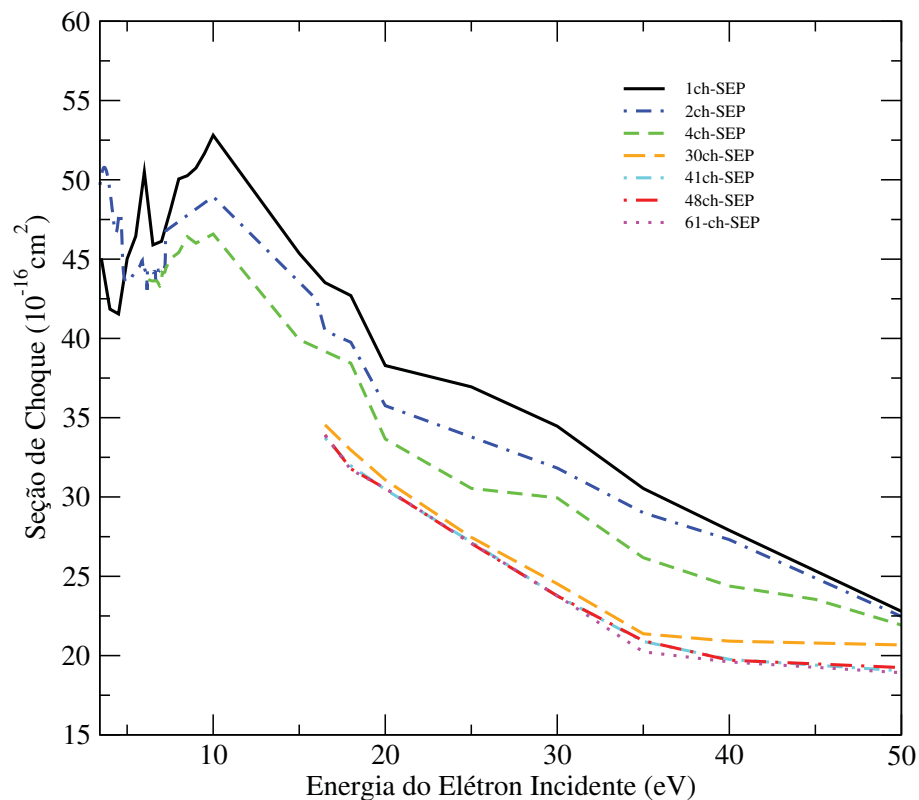


Figura 5.14: Seção de choque integral elástica para energias de impacto entre 3,42 eV até 50 eV, na medida em que os canais vão se tornando energeticamente acessíveis. Os resultados mostrados foram obtidos de acordo com os níveis de cálculo- 1ch-SEP, 2ch-SEP, 4ch-SEP, 30ch-SEP, 41ch-SEP, 48ch-SEP, 59ch-SEP e 61ch-SEP.

5.3 Efeito da microssolvatação sobre o canal elástico

Em um processo de colisão partícula-alvo uma das principais tarefas é a descrição mais aprimorada possível da molécula alvo. Do ponto de vista computacional não é nada simples descrever o alvo na fase gasosa e, na fase líquida, essa tarefa se torna ainda mais desafiadora. Para tal se faz conveniente estudar sistemas onde a molécula soluto está rodeado por algumas moléculas solventes. No presente trabalho a molécula soluto é o tiofeno e a molécula solvente é a água. Sistemas como estes são chamados de microssolvatados.

O objetivo central dessa seção é avaliar, por meio de cálculos de espalhamento de elétrons, a diferença da posição em energia da ressonância de forma quando se passa da fase gasosa para um sistema microssolvatado. Serão apresentados resultados dos cálculos de espalhamento para a molécula de tiofeno em fase gasosa e para três complexos hidratados.

As estruturas dos complexos foram geradas empregando o método de Monte Carlo e detalhes das simulações são descritos no apêndice G. No caso dos três complexos estudados, a molécula de água atua como doadora de prótons na ligação de hidrogênio, como pode ser observado na figura 5.15. Foram efetuados cálculos de seção de choque integral para os complexos (1, 2 e 3) na aproximação estático-troca (SE). Nos cálculos onde foram levados em conta os efeitos de polarização (SEP), foram considerados apenas os dois complexos que não eram pertencentes a clusters simétricos, a saber, complexo-1 e complexo-3. Como o objetivo desta investigação é o de mapear e caracterizar as estruturas ressonantes, optamos por não levar em conta os efeitos de longo alcance provenientes do momento de dipolo dos sistemas. A geometria empregada para o tiofeno em fase gasosa foi a mesma utilizada na simulação de Monte Carlo. Em todos os cálculos de espalhamento foi empregado o método SMC na sua versão implementada com pseudopotenciais (SMCPP) [68].

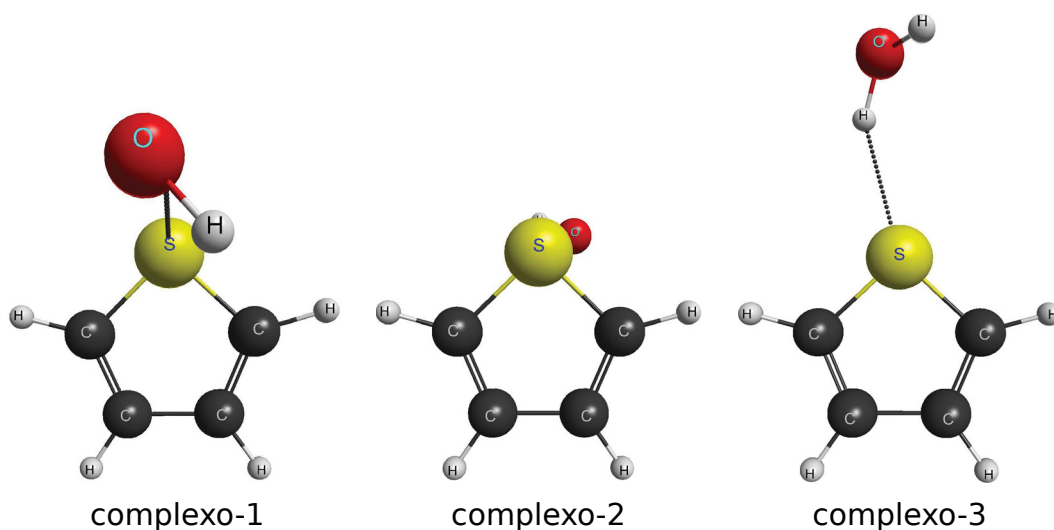


Figura 5.15: Estrutura geométrica das configurações representantes dos clusters 1, 2 e 3 utilizadas nos cálculos de espalhamento (gerada com o MacMolPlt [34]).

O conjunto base de Gaussianas Cartesianas empregado nos cálculos de espalhamento foi o mesmo utilizado na seção 5.1, ou seja, $5s5p2d$ (expoentes descritos na tabela 5.1) para os átomos de carbono e enxofre e, a base de Dunning [112] ($4s/3s$) acrescida de um expoente de 0,75 para a função do tipo p .

Como já apresentado na seção 5.1 os cálculos para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de tiofeno foram realizados dentro do grupo pontual C_{2v} , que é o grupo pontual ao qual a molécula pertence. As seções de choque por decomposição de simetria apresentam três estruturas ressonantes, duas de caráter π^* (simetrias A_2 e B_1) e uma de caráter σ^* (simetria B_2). As estruturas que aparecem nas simetrias A_2 e B_2 se encontram em energias muito próximas, o que faz com que as mesmas apareçam sobrepostas na seção de choque integral.

Por outro lado, as estruturas complexas oriundas da simulação de Monte Carlo não possuem mais simetria, ou seja, não pertencem ao grupo pontual da molécula de tiofeno isolada, o C_{2v} . Portanto, os cálculos precisam ser realizados dentro do grupo pontual C_1 . Por essa razão, foram conduzidos novos cálculos para o tiofeno em fase gasosa, dentro do grupo pontual C_1 e os resultados serão apresentados a seguir.

Os cálculos de seções de choque para o espalhamento elástico, no nível estático troca (SE) para os três complexos, são mostrados na figura 5.16. Nessa mesma figura também é mostrada a seção de choque integral calculada para o tiofeno-gás. As linhas pontilhadas em preto (na vertical) especificam a posição das ressonâncias do tiofeno na fase gasosa.

A primeira estrutura que aparece na seção de choque integral do tiofeno em fase gasosa está centrada em torno de 2,84 eV. Essa mesma estrutura aparece centrada em 2,36 eV no complexo-1, no complexo-2 ela se encontra em 2,39 eV e em 2,51 eV no complexo-3. A segunda estrutura que, no caso do tiofeno-gás está centrada em torno de 5,19 eV, passa a estar posicionada na mesma energia nos complexos-1 e complexo-2, a saber em torno de 4,61 eV. Já para o complexo-3 a estrutura aparece por volta de 4,9 eV.

Nos três complexos, como já mencionado no início dessa seção, a molécula de água tem papel de doadora de prótons. Como reportado por Freitas e colaboradores [30] nas ressonâncias π^* dos complexos de ácido fórmico, quando a água desempenha o papel de doadora de prótons na ligação de hidrogênio, as ressonâncias se estabilizam, deslocando-se para valores de menor energia. Já para os casos onde a água faz o papel de aceitadora de prótons, ocorre a desestabilização das ressonâncias, ou seja, elas se deslocam para maiores energias. Como pode ser visto na figura 5.16 a posição dos picos das ressonâncias dos complexos aparecem em energias mais baixas que aquelas para o tiofeno em fase gasosa, mostrando que os resultados obtidos neste estudo estão dentro do esperado.

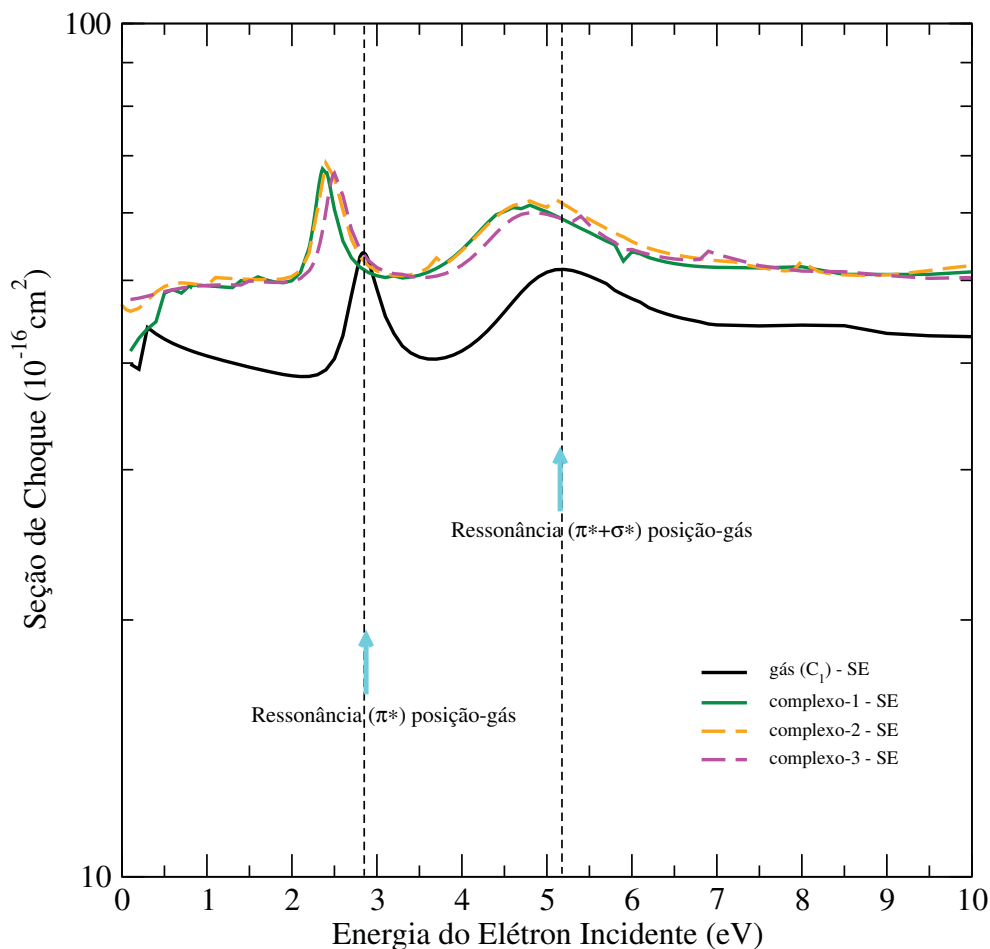


Figura 5.16: Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pelo tiofeno na fase gasosa e pelos complexos 1, 2 e 3. Os resultados foram calculados dentro da aproximação estático troca (SE) para energias até 10 eV. As linhas tracejadas na vertical enfatizam as posições dos centros das ressonâncias da molécula de tiofeno na fase gasosa.

Nos cálculos realizados de acordo com a aproximação SEP para o tiofeno-gás foram empregados orbitais do tipo IVOs [75]. Foram considerados os 13 orbitais ocupados de valência como orbitais de buraco, 42 orbitais de partícula e 42 orbitais de espalhamento, sendo estes os 42 orbitais de mais baixa energia. O número total foi de 23103 configurações e os cálculos levaram em conta o acoplamento de spin singlete e tripleto. Nos cálculos com a inclusão dos efeitos de polarização para os complexos, tivemos que tomar uma série de cuidados. A ideia é avaliar qual a influência da microssolvatação na seção de choque elástica da molécula de tiofeno. Se a polarização não for tratada de forma correta, ao compararmos as seções de choque da molécula isolada com a do sistema microssolvatado, as possíveis diferenças observadas na posição do pico das ressonâncias na seção de choque podem vir a ser atribuídas à supercorrelação ou à falta de polarização. Pensando nisso, o critério que se mostrou mais apropriado foi o de considerar o número de configurações dos complexos o mais próximo possível do número de configurações do tiofeno-gás. Os complexos possuem 17 orbitais de valência duplamente ocupados, os quais foram consi-

derados todos como orbitais do tipo buraco. Em relação aos orbitais de partícula e de espalhamento consideramos os 37 IVOs [75] de mais baixa energia. Contudo, foram levadas em consideração as excitações com spin singleto e tripleto fornecendo um total de 23380 configurações. O mesmo critério de polarização foi adotado para o complexo-3.

Na figura 5.17 é mostrada a seção de choque integral, dentro da aproximação estático-troca mais polarização para energias de até 5 eV³. As estruturas que aparecem na região entre 1 eV e 1,5 eV na curva referente ao cálculo do complexo 1, e, entre 1,5 eV e 2,4 eV na curva referente ao cálculo do complexo-3, são estruturas espúrias, sem nenhum significado físico.

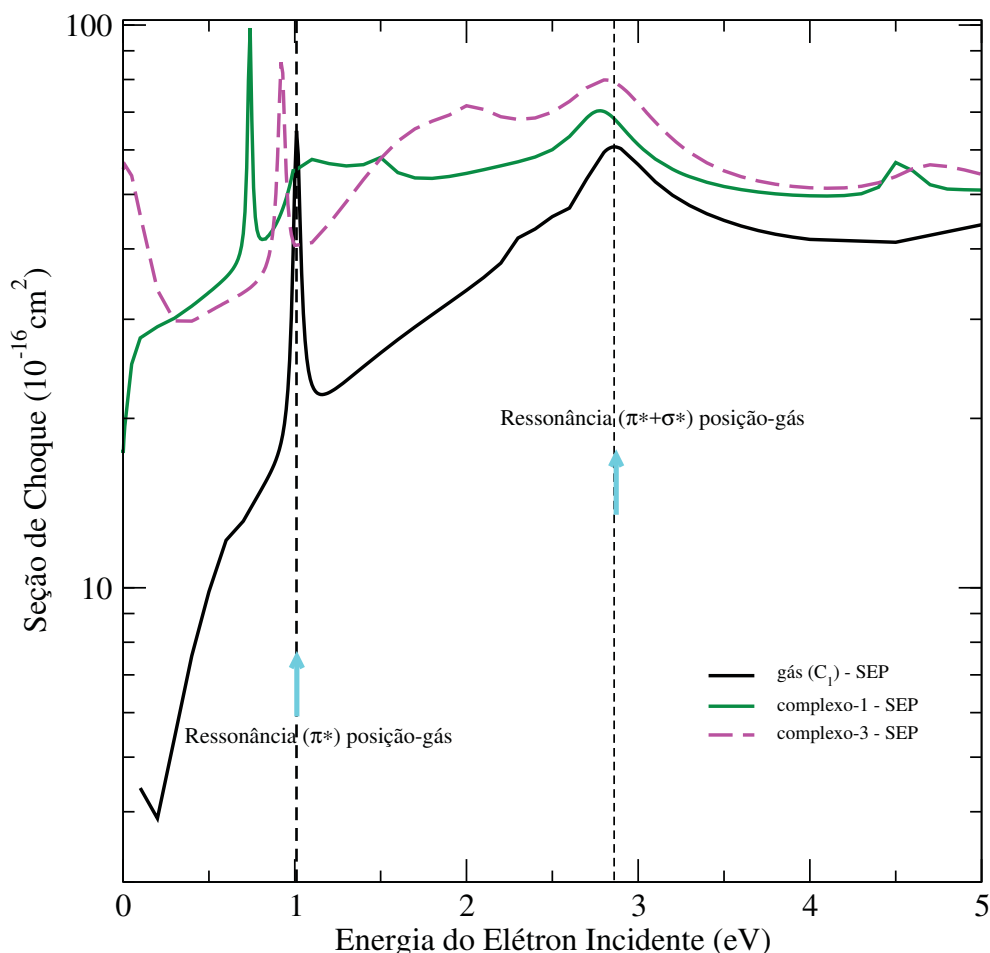


Figura 5.17: Seção de choque integral para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de tiofeno em fase gasosa e pelos complexos 1 e 3. Os resultados foram calculados dentro da aproximação estático troca mais polarização (SEP) para energias até 5 eV. As linhas tracejadas na vertical enfatizam as posições dos centros das ressonâncias da molécula de tiofeno em fase gasosa.

Começando pela comparação entre o complexo-1 e a molécula de tiofeno em fase

³ A escala no eixo das energias está diferente da apresentada na figura 5.16 porque se quer enfatizar a diferença entre a posição das ressonâncias de mais alta energia, e tal comparação não ficaria tão bem destacada se a escala fosse até 10 eV.

gasosa, observa-se que a posição em energia do centro da primeira estrutura na molécula isolada está em 1,01 eV. No complexo-1 essa mesma estrutura está centrada em torno de 0,74 eV. Já a segunda estrutura, que está centrada em torno de 2,86 eV no tiofeno gasoso, aparece em torno de 2,78 eV no complexo-1. A comparação entre as posições das estruturas presentes no complexo-3 e no tiofeno-gás, segue a mesma tendência da apresentada para o complexo-1. Porém, a diferença de energia entre a posição das estruturas, é menor. A primeira estrutura do complexo-3 encontra-se centrada em torno de 0,92 eV e a segunda está centrada em 2,81 eV. Na tabela 5.6 é mostrado um resumo das posições das estruturas encontradas na aproximação SEP e na aproximação SE.

Tabela 5.6: Posição do centro das ressonâncias π_1^* e $(\pi_2^* + \sigma^*)$ em elétron-volts (eV), nas aproximações SE e SEP, para o tiofeno-gás e para os complexos 1 e 3.

	caráter	tiofeno-gás	complexo-1	complexo-3
SE	π_1^*	2,84	2,36	2,51
	$\pi_2^* + \sigma^*$	5,19	4,61	4,90
SEP	π_1^*	1,01	0,74	0,92
	$\pi_2^* + \sigma^*$	2,86	2,78	2,81

Duas observações importantes devem ser feitas com relação aos resultados apresentados acima. A primeira diz respeito à comparação da posição das estruturas ressonantes dos complexos. É possível notar que as duas estruturas do complexo-1 aparecem em mais baixa energia do que as do complexo-3. Entende-se que a água produz um efeito mais marcante para a estabilização da ressonância no complexo-1 do que no complexo-3. A fim de investigar esse comportamento, buscamos informações sobre o comprimento da ligação de hidrogênio. Para o complexo-1 o comprimento da ligação de H é igual a 2,14 Å e, para o complexo-3, o comprimento de ligação de H é 2,30 Å. Ou seja, o fato do comprimento de ligação de hidrogênio no complexo-1 ser menor, faz com que o solvente (água) tenha uma maior influência na estabilização das ressonâncias, trazendo as mesmas para energias mais baixas, quando comparadas às posições das estruturas do complexo-3, onde a ligação de hidrogênio é maior e o solvente não exerce tanta influência sobre as posições das estruturas ressonantes. Além disso, esse comportamento pode ser um indicativo de que de fato o nosso tratamento da polarização foi adequado, uma vez que, se a água fosse completamente desligada do soluto, as ressonâncias iriam para as mesmas posições da molécula isolada.

A segunda observação relevante diz respeito ao fato de que as duas estruturas presentes da seção de choque integral de cada um dos complexos, não apresentam o mesmo deslocamento na posição ressonâncias π^* e $\pi^* + \sigma^*$, ou seja, o deslocamento não é rígido. No complexo-1, por exemplo, a primeira ressonância, de caráter π^* , se desloca 0,27 eV (para mais baixas energias) em relação à mesma estrutura no tiofeno-gás e, a segunda estrutura, de caráter $\pi^* + \sigma^*$, se desloca 0,08 eV em relação àquela proveniente

no tiofeno-gás. Na figura 5.18 é mostrado um diagrama de energia ilustrando as diferenças nas posições dos centros das estruturas do tiofeno em fase gasosa e dos complexos 1 e 3.

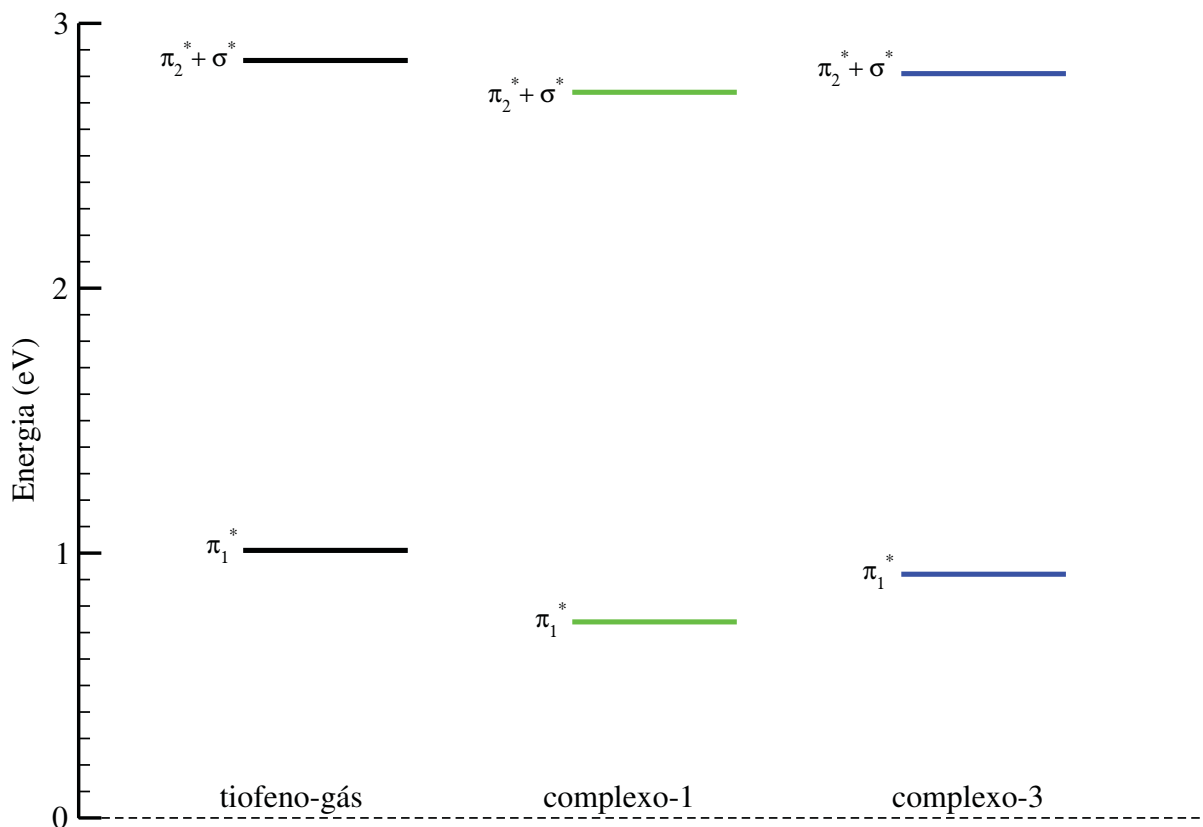


Figura 5.18: Diagrama do nível de energia, mostrando as energias associadas aos picos das ressonâncias do tiofeno-gás (esquerda), do complexo-1 (centro) e do complexo-3 (direita).

Como já mencionado ao longo deste capítulo, a segunda estrutura ressonante presente nas ICSs do gás e dos complexos, possui contribuições das ressonâncias π^* (simetria A_2) e σ^* (simetria B_2). Como observado nas figuras 5.2 e 5.3 e, também reportado por da Costa *et al.* [104], o pico da ressonância σ^* está localizado em energias mais baixas do que o pico da ressonância π_2^* .

A fim de estabelecer qual das ressonâncias que compõem a segunda estrutura que aparece na seção de choque integral é mais fortemente afetada pelo efeito da microssolvatação vamos identificar o autovalor de energia correspondente através da diagonalização do Hamiltoniano de espalhamento no espaço de configurações. Para o complexo-1 a diagonalização do Hamiltoniano revela um estado de 2,88 eV para a energia do estado π_2^* e 3,07 eV para a energia do estado σ^* . Para o complexo-3 a diagonalização nos forneceu os valores de 2,94 eV e 3,07 eV para os estados π_2^* e σ^* , respectivamente. A conclusão obtida a partir destes resultados é a de que as ressonâncias π_2^* sofrem uma influência maior do efeito da microssolvatação do que as ressonâncias de caráter σ^* .

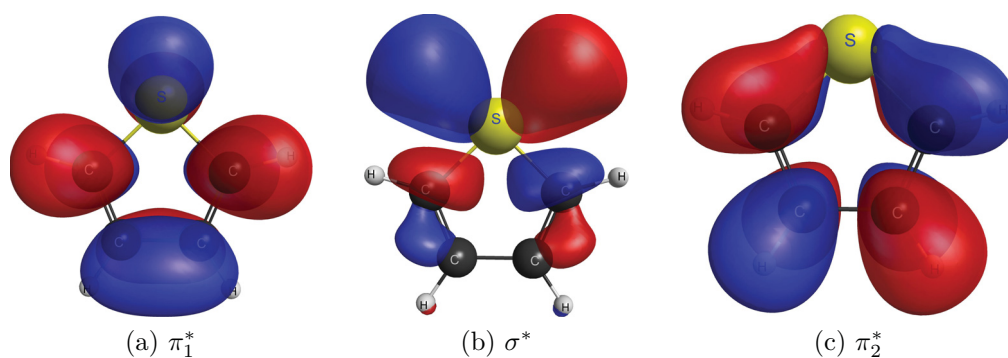


Figura 5.19: Representação gráfica dos orbitais responsáveis pelas ressonâncias presentes no tiofeno-gás.

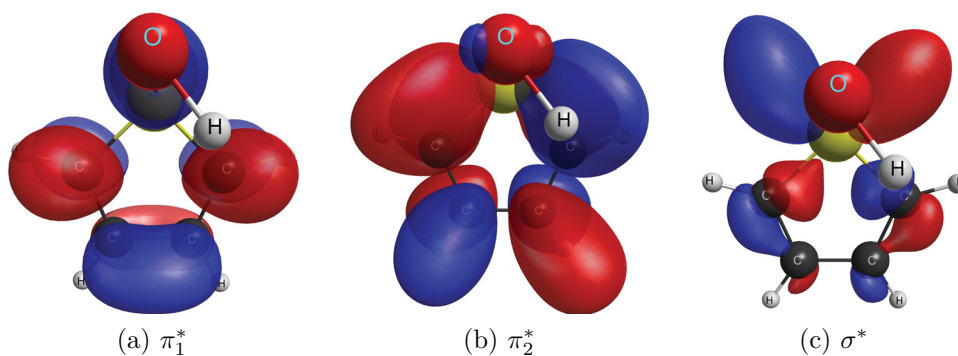


Figura 5.20: Representação gráfica dos orbitais responsáveis pelas ressonâncias presentes no complexo-1.

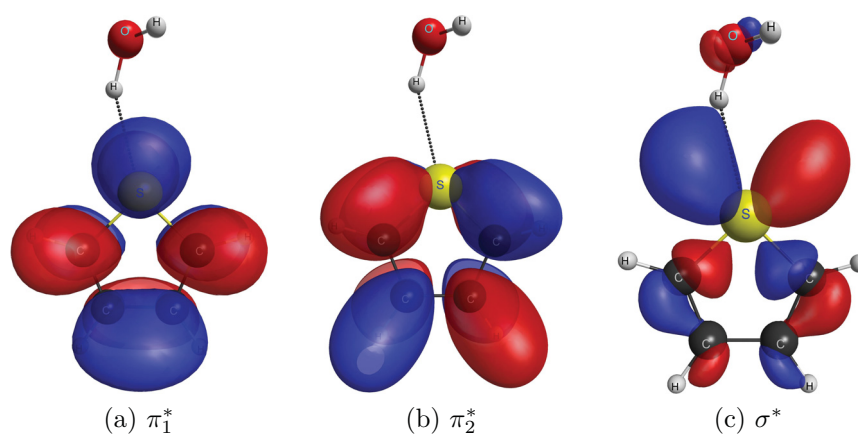


Figura 5.21: Representação gráfica dos orbitais responsáveis pelas ressonâncias presentes no complexo-3.

Nas figuras 5.19, 5.20 e 5.21 são mostrados os orbitais vazios⁴ associados as estruturas ressonantes que aparecem na seção de choque elástica da molécula de tiofeno e

⁴ Os orbitais foram obtidos com a mesma base de funções empregada nos cálculos de espalhamento.

dos complexos 1 e 3, respectivamente. É interessante notar que, no caso do tiofeno-gás o orbital de caráter σ^* se encontra em uma energia mais baixa comparada à energia do orbital π_2^* , e no caso dos complexos 1 e 3, ocorre uma inversão, ou seja, os orbitais π_2^* estão em energias menores que os de caráter σ^* .

Para os dois complexos, o primeiro orbital ressonante está todo concentrado na molécula de tiofeno, e possui o mesmo formato do orbital π_1^* do tiofeno no estado gasoso. Para o complexo 1 o segundo orbital (π_2^*) difere um pouco do orbital do tiofeno-gás sendo que, neste caso temos parte do orbital na molécula de água. Esse mesmo orbital no complexo-3 está todo concentrado no tiofeno, sendo portanto igual ao do tiofeno em fase gasosa. Por outro lado, o orbital de caráter σ^* do complexo-3 possui uma parte concentrada na molécula de água e, no complexo-1, esse orbital está completamente concentrado no tiofeno.

Ainda instigados pela ação da microssolvatação na segunda estrutura do tiofeno, olhou-se para a decomposição em ondas parciais da seção de choque dos ℓ 's responsáveis pelas estruturas da seção de choque.

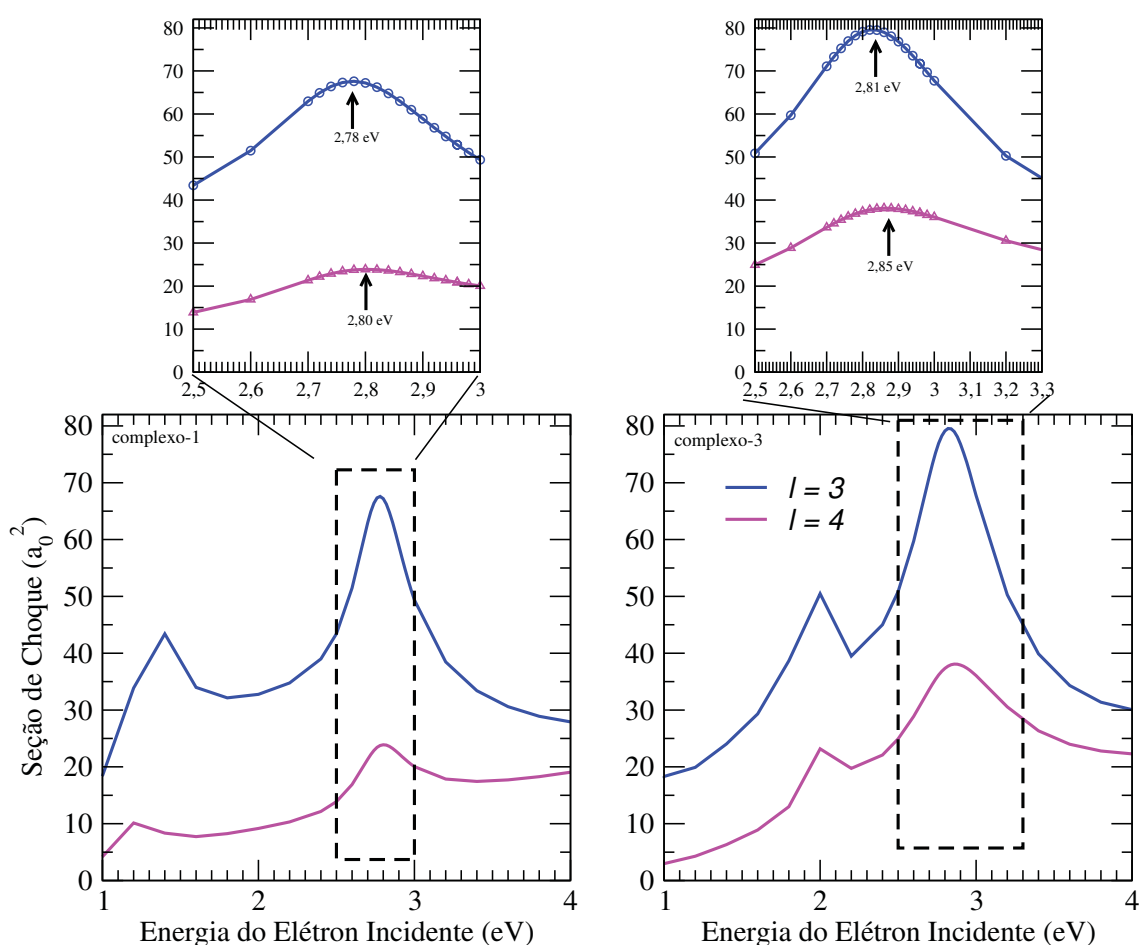


Figura 5.22: Decomposição da seção de choque em ondas parciais dos ℓ 's responsáveis pelas estruturas ressonantes dos complexos de tiofeno. No painel da esquerda tem-se os resultados do complexo-1 e, no painel da direita, os resultados referentes ao complexo-3.

As ICSc correspondentes ao espalhamento elástico de elétrons pelos complexos 1 e 3 são apresentados nos painéis da esquerda e da direita na figura 5.22, respectivamente. As regiões recortadas e colocadas em destaque nesta figura estão enfatizando as posições das ressonâncias. Para os dois complexos observa-se um comportamento bastante parecido, ou seja, a estrutura que aparece em mais baixa energia vem da contribuição da onda parcial em $\ell = 3$, tanto para o complexo-1 como para o complexo-3, e a estrutura que está um pouco acima contém contribuição da onda parcial com $\ell = 4$.

Com base nos resultados apresentados na figura 5.22 e nos orbitais associados às estruturas, acreditamos que de fato a ressonância de caráter π_2^* se encontra em mais baixa energia do que a σ^* . Esse comportamento é o mesmo para os dois complexos discutidos nessa seção.

5.4 Efeito da microssolvatação sobre o processo de excitação eletrônica

Nessa seção serão apresentados resultados e discussões sobre o efeito da microssolvatação no processo de excitação eletrônica da molécula de tiofeno por impacto de elétrons. Foi escolhido o complexo-1 (ver figura 5.23) como sistema inicial de estudo. Para uma primeira abordagem nesse assunto, escolheu-se fazer um cálculo semelhante ao descrito na seção 5.1, ou seja, descrever apenas o primeiro estado excitado do complexo-1, o estado 3A , o qual é corresponde ao estado 3B_2 no tiofeno-gás.

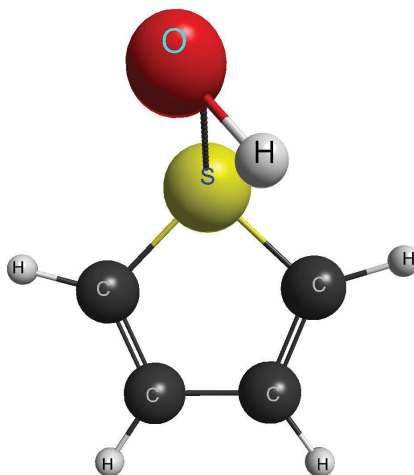


Figura 5.23: Estrutura geométrica do complexo-1 (gerada com MacMolPlt [34]).

A base de funções Gaussianas Cartesianas empregada neste estudo foi a mesma que a descrita nas seções anteriores. Assim como na seção 5.1, a primeira etapa a ser realizada envolve o levantamento do espectro dos estados excitados obtidos através da realização de cálculos do tipo Full Single-CI (FSCI).

Alguns testes, no que diz respeito ao cálculo FSCI, foram realizados. No primeiro conjunto de testes apenas os orbitais de buraco foram alterados. A figura 5.24 mostra os orbitais ocupados de valência para o complexo-1. No primeiro teste deste conjunto, denominado de FSCI-1, todos os orbitais de valência foram considerados como orbitais de buraco. No cálculo FSCI-2 foram retirados todos os orbitais ocupados que continham qualquer contribuição da água, ou seja, foram levados em consideração, como orbitais de buraco, apenas os orbitais 2, 3, 4, 6, 9 e 17. Seguindo, no cálculo FSCI-3 apenas o primeiro orbital ocupado foi retirado da lista de buracos. Na estratégia FSCI-4 foram retirados dois orbitais: aquele que contém contribuição apenas da água (orbital 1) e aquele onde a contribuição do soluto é mínima (orbital 15). Nas estratégias FSCI-5 e FSCI-6 foram retirados dois orbitais e três orbitais, respectivamente, sendo esses os de mais baixa energia. E por fim, na estratégia FSCI-7 foram retirados os orbitais 1 e 5.

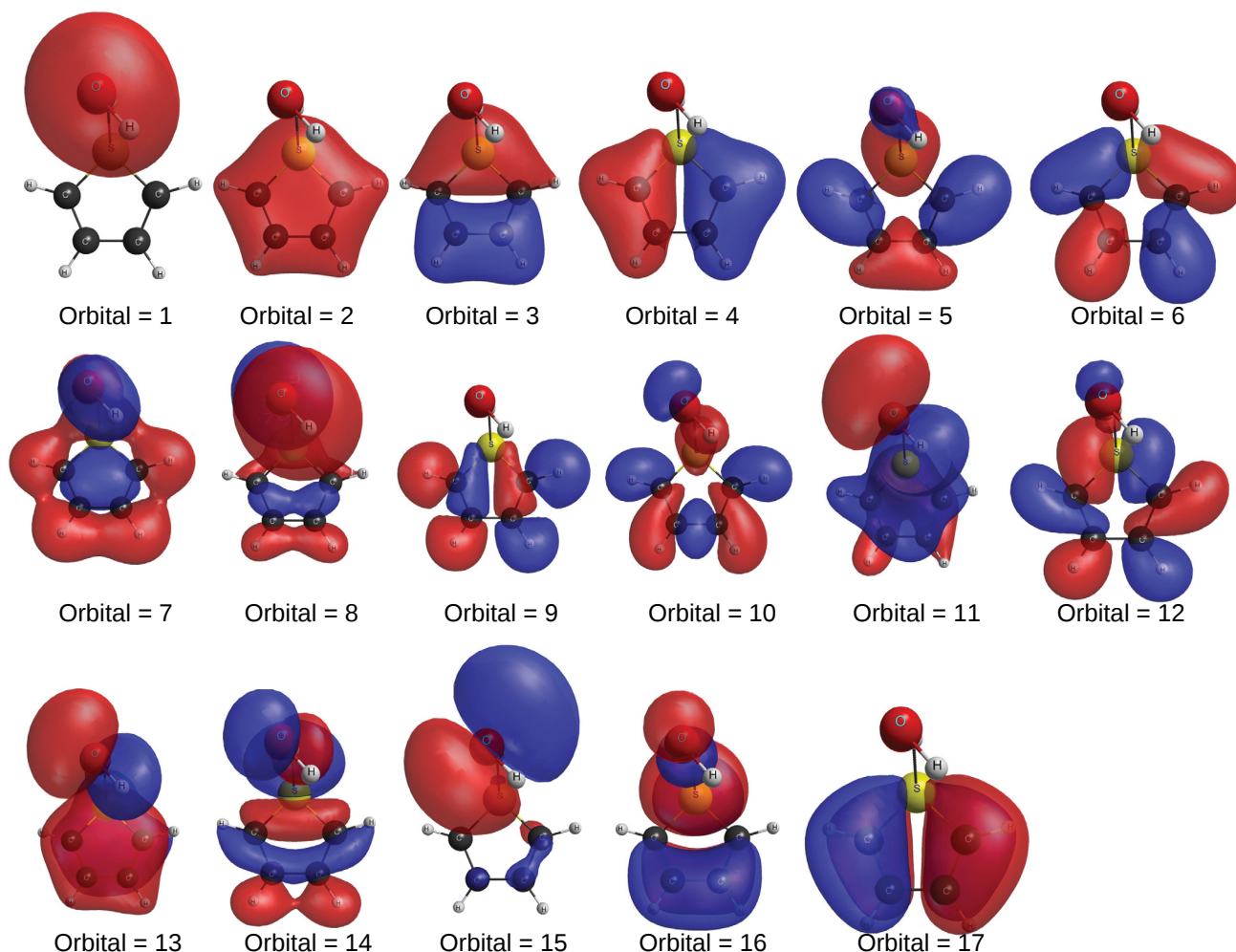


Figura 5.24: Representação gráfica dos orbitais ocupados de valência para o complexo-1.

Na tabela 5.7 estão listados os diferentes tipos de cálculo FSCI e as respectivas energias que correspondem aos limiares de abertura do primeiro estado excitado do complexo escolhido para ser abordado nessa seção. A fim de comparação, também está sendo mostrado o limiar de abertura do primeiro estado excitado da molécula de tiofeno em fase gasosa. Após a análise dos resultados obtidos com os diferentes FSCI foi observado que o limiar de energia do primeiro estado se altera muito pouco quando comparado aos valores dos limiares dos outros cálculos FSCI. Tal constatação é válida, exceto para o caso onde são desconsiderados todos os orbitais que continham quaisquer contribuições do solvente (FSCI-2), onde a energia de abertura é igual a 3,60 eV.

Com base nos resultados acima, foi escolhida para a realização dos cálculos MOB-SCI, a estratégia referente ao FSCI-1. Após essa escolha, foi analisado a contribuição dos pares buraco-partícula do FSCI, impondo o critério de descrever bem apenas o primeiro estado excitado.

Tabela 5.7: Cálculo Full-Single-CI para diferentes conjuntos de orbitais de buraco e os respectivos limiares de abertura do primeiro estado excitado do complexo-1, em unidades elétron-volts (eV).

Full-Single-CI	Limiar de Abertura
FSCI-1	2,90
FSCI-2	3,60
FSCI-3	2,90
FSCI-4	2,93
FSCI-5	2,94
FSCI-6	2,95
FSCI-7	2,92
FSCI (gás)	3,08

O nível do cálculo, ou seja, o número de pares buraco-partícula que serão necessários para descrever o primeiro estado excitado, é escolhido após uma análise da contribuição dos pesos de cada coeficiente calculados para um determinado autovalor de energia. Foi utilizado inicialmente um corte de 4% nos coeficientes, ou seja, para que um determinado par buraco-partícula fosse escolhido para fazer parte do espaço MOB-SCI, ele teria que contribuir com, no mínimo, 4% para a energia do estado escolhido. Com esse corte, o valor do limiar de energia do primeiro estado, correspondente ao cálculo FSCI-4, foi descrito em 72,2% do valor FSCI e foram necessários 4 pares buraco-partícula no espaço do MOB-SCI (MSCI). Este valor de corte foi considerado inadequado para a descrição deste estado, pois o limiar de abertura passa de 2,90 eV (FSCI-1) para 5,00 eV (MSCI). Como segundo teste, o valor mínimo da contribuição para o valor de energia passou para 1%. Com esse novo corte, a descrição do estado foi de 85,5%, totalizando 12 pares buraco-partícula. E por fim, o valor de corte passou para 0,64%. O valor da energia obtido para o limiar do primeiro estado excitado, foi de 3,91 eV, ou seja, o novo conjunto de pares buraco-partícula fornece uma descrição de 89,4% do primeiro estado excitado. Comprando com os resultados anteriores essa descrição é bastante boa. Porém, uma alta demanda computacional está vinculada a essa boa descrição, uma vez que agora são necessários 17 pares buraco partícula para a descrição desse estado.

O critério de corte de 0,64% foi o escolhido para selecionar os pares buraco-partícula do FSCI-1, e, um resumo com as principais informações de toda a análise conduzida acima, pode ser visto na tabela 5.8

Tabela 5.8: Limiares de energias da abertura do primeiro estado excitado do complexo-1, em unidades elétron-volts (eV).

Full-Single-CI e Limiar de Abertura (eV)	MOB-SCI	Limiar de Abertura (eV)
FSCI-1 = 2,90	MSCI-1 = 4 pares	5,00
	MSCI-2 = 12 pares	4,18
	MSCI-3 = 17 pares	3,61

Obtido o espectro via MSCI, o próximo passo é tratar da polarização para dar início aos cálculos de espalhamento. Para os cálculos a nível N_{open} ch-SEP do MSCI-3, o espaço de polarização consiste em configurações construídas a partir das excitações virtuais do tipo singleto e tripleto (espaço de canais fechados) de 17 orbitais de buraco (assim como feito para o cálculo SEP do complexo-1 no canal elástico) até os 37 primeiros IVOs de mais baixa energia. Esse mesmo conjunto também foi utilizado como orbitais de espalhamento. Ainda foram incluídas as configurações construídas a partir dos 17 pares buraco-partícula presentes no espaço ativo de canais acoplados. Usando esse procedimento, o número total de configurações foi de 23704. Embora o número de configurações utilizadas nesse cálculo, seja maior que o número de configurações empregada nos cálculos 1ch-SEP do complexo-1 (23380 configurações), as estruturas ressonantes presentes no canal elástico (que mostramos na seção 5.3), encontram-se praticamente na mesma posição reportada anteriormente, variando cerca de 0,01 eV para mais baixa energia.

A figura 5.25 mostra o resultado de seção de choque integral eletronicamente inelástica para o complexo-1 da molécula de tiofeno ao nível de 2-canais acoplados. Esse resultado está sendo comparado com a seção de choque integral eletronicamente inelástica do cálculo 2ch-SEP do gás (linha verde segmentada). A linha preta na vertical está enfatizando a energia de abertura do primeiro estado excitado do MSCI, em torno de 3,91 eV.

Comparando o resultado da seção de choque eletronicamente inelástica do complexo-1 (MSCI-3) com a do gás, é possível notar uma semelhança na magnitude de ambas as curvas. A curva preta apresenta duas estruturas pronunciadas, a primeira centrada em torno de 4,47 eV e a segunda centrada em torno de 5,49 eV, enquanto que o resultado 2ch-SEP-gás apresenta apenas uma estrutura, centrada em 6,5 eV. É bastante relevante comentar nesse momento que, as curvas de seção de choque a 2ch-SEP-gás passaram por um tratamento numérico a fim de se eliminar estruturas espúrias⁵. De modo a avaliar quais estruturas eram de fato físicas, foram feitas várias análises até chegar na forma da curva apresentada como 2ch-SEP-gás. Ainda não se tem tal conclusão para o cálculo envolvendo o complexo-1, mas, com base na experiência adquirida anteriormente, a primeira

⁵ As estruturas espúrias são tipicamente vindas de problemas de dependência linear da base atômica. Esse tratamento numérico foi realizado através da chamada decomposição em valores singulares (SVD, do inglês, *singular value decomposition*)

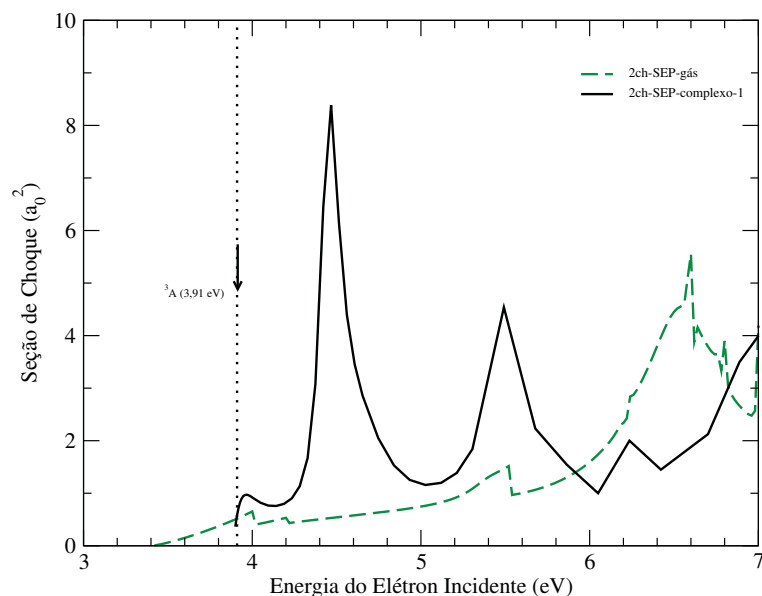


Figura 5.25: Seção de choque eletronicamente inelástica para o complexo-1 da molécula de tiofeno referente ao cálculo MSCI-3. Por comparação é apresentada a seção de choque eletronicamente inelástica do tiofeno-gás.

hipótese é de que a estrutura em 4,47 eV seja espúria e que a estrutura em 5,49 eV seja física. Então, a mesma análise empregada na seção 5.1 para a caracterização da estrutura de caroço excitado no tiofeno-gás foi empregada e, da diagonalização do Hamiltoniano de espalhamento, foi obtido um estado em torno de 5,71 eV. Conclui-se, com base na análise apresentada, que a ressonância desceu em energia, em relação a posição da estrutura no gás, ou seja, ocorreu a estabilização da ressonância de caroço excitado.

Conclusões

Nessa tese foram apresentados resultados de seções de choque elástica de espalhamento de pósitrons de baixas energias por uma série de moléculas-alvo. Para a obtenção dos resultados foi empregado o método multicanal de Schwinger, em sua versão implementada para pósitrons [67]. O primeiro sistema apresentado é a molécula de pirazina, para o qual foi mostrado resultados de seções de choque integral e diferenciais para energias de impacto de até 10 eV. Além desse sistema apresentar uma boa concordância qualitativa, com resultados anteriormente publicados para as moléculas de pirimidina e benzeno, os cálculos mostraram a presença de dois interessantes fenômenos, a saber, a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend e ainda, um estado ligado. Para os resultados calculados para a moléculas de uracila, um excelente acordo foi visto entre os presentes resultados, calculados via método SMC, e com os dados disponíveis na literatura, teóricos e experimentais. Já para as moléculas de para-benzoquinona e 1,4-difluorbenzeno, os resultados disponíveis na literatura para comparação, não apresentaram um bom acordo quantitativo, mostrando que ainda são necessários mais cálculos para então, serem obtidos melhores resultados. A despeito da comparação com os dados da literatura, a molécula de 1,4-difluorbenzeno exibiu um mínimo de RT, comportamento bastante interessante visto em moléculas apolares.

Seguindo, no capítulo 4, foram exibidos resultados de seções de choque elástica em baixas energias para o espalhamento de pósitrons por quatro complexos de formaldeído e dez complexos de ácido fórmico. Para cada um dos complexos de formaldeído, foi apresentada a seção de choque integral na aproximação estático mais polarização, para energias até 10 eV. Também, cálculos de espalhamento foram realizados para a molécula de formaldeído em sua fase gasosa, com o intuito de comparar com os resultados obtidos para os complexos. Os resultados para a molécula de formaldeído na fase gasosa foram comparados com os resultados, teóricos e experimentais, reportados por Zecca *et al.* [35], os quais se mostraram em muito bom acordo com os presentes resultados. A seção de choque integral do formaldeído na sua fase gasosa apresenta uma magnitude menor do que a seção de choque integral dos complexos, as quais crescem de acordo com o momento

de dipolo de cada complexo. Observando para as seções de choque diferenciais é possível ter acesso à influência das moléculas de água na seção de choque de cada complexo.

Já, para os complexos de ácido fórmico, foi mostrada a seção de choque integral na aproximação estático mais polarização, para energias até 10 eV. A partir dos dados disponíveis na literatura, a seção de choque integral obtida é comparada para o ácido fórmico (isômero *trans*) em sua fase gasosa, com os resultados, teórico e experimental, de Zecca *et al.* [37]. Os presentes resultados mostraram em bom acordo com os resultados reportados por estes autores. Para os complexos, as seções de choque integral mostraram um comportamento semelhante ao obtido pelos complexos de ácido fórmico. Através de análises nas seções de choque diferenciais foi possível ter acesso à informações sobre a influência da microssolvatação no processo de colisão pósitron-complexos-ácido fórmico.

Além do espalhamento de pósitrons, foi tratado na presente tese, o caso de espalhamento de elétrons pela molécula de tiofeno. Esses resultados consistem em seções de choque integrais e diferenciais, bem como funções de excitação. Apesar de serem exibidos resultados de seção de choque elástica, o principal interesse foi a obtenção da seção de choque de excitação eletrônica. Os presentes resultados para o cálculo elástico, mostram um bom acordo com os dados disponíveis na literatura [104, 107], sendo encontrado três ressonâncias de forma, duas de caráter π^* , nas energias de 2,84 eV e 0,94 eV, localizadas nas simetrias A_2 e B_1 , respectivamente, e, uma terceira ressonância, esta de caráter σ^* , localizada em 2,50 eV, na simetria B_2 . Foi empregado o método SMCPP [68] e, os cálculos de excitação eletrônica, foram realizados no âmbito da estratégia MOB-SCI para investigar a influência dos efeitos da polarização na magnitude das seções de choque para a transição eletrônica do estado fundamental para o estado 3B_2 . Os resultados obtidos no presente estudo reforçam que a inclusão dos efeitos de polarização para a descrição do processo de excitação eletrônica é particularmente importante em circunstâncias nas quais a molécula tem (i) estados excitados na região de baixa energia e (ii) ressonâncias no canal elástico localizadas ao redor do limiar de abertura desses estados excitados, mas apenas se a mudança na posição de ressonância for acompanhada de um aumento ou diminuição apreciável na magnitude da seção de choque elástica na região do limiar de abertura. Aqui, vale ressaltar a relevância desse resultado para a modelagem de colisões de elétrons com moléculas de interesse biológico, uma vez que todas as bases nitrogenadas do DNA e do RNA têm estados excitados com baixas energias e também ressonâncias de forma próxima no canal elástico. As funções de excitação apresentadas para os ângulos de espalhamento de 90 ° e 135 ° exibem uma boa concordância em termos de forma e magnitude das curvas, se comparadas com as medidas EELS e as função de excitação calculadas através do método matriz-R [107]. No entanto, a posição da estrutura ressonante presente na seção de choque de excitação eletrônica dos cálculos reportados na presente tese, se encontra deslocada em cerca de 0,8-1,1 eV para energias mais altas, em comparação com os resultados da Ref. [107]. Por meio de seções de choque elásticas diferenciais

e integrais, foi realizada uma avaliação da influência dos efeitos do acoplamento multicanal na descrição de colisões de elétrons com o tiofeno. Como esperado, verificou-se que a magnitude das DCSs e ICSs elásticas diminui à medida que mais canais são incluídos nos cálculos de espalhamento. E, por fim, através de simulações de Monte Carlo, foram obtidas três estruturas complexas (tiofeno-água) microssolvatadas, com as quais foram realizados cálculos de seções de choque elásticas e eletronicamente inelásticas. Para o cálculo de espalhamento elástico dos complexos de tiofeno, observou-se que as ressonâncias de caráter π^* se estabilizaram em relação às estruturas presentes no tiofeno-gás. Tal resultado se mostra em concordância com os resultados da literatura, os quais indicam que quando a molécula de água interage como doadora de prótons na ligação de hidrogênio, as ressonâncias π^* se estabilizam. A molécula de tiofeno também apresenta uma ressonância de caráter σ^* e esta também sofreu uma estabilização. Com relação aos resultados de excitação eletrônica sobre a estrutura microssolvatada escolhida para a realização dos cálculos, foi tratado a descrição do primeiro estado excitado de mais baixa energia e foi observado que, a posição da estrutura ressonante de caráter de caroço excitado, sofreu uma estabilização em comparação com a posição da mesma estrutura vista nos cálculos do tiofeno no estado gasoso.

5.5 Publicações Científicas

Os artigos científicos a seguir são resultados do trabalho desta tese:

Elastic Scattering of Slow Positrons by Pyrazine

de autoria de Giseli M. Moreira e Márcio H. F. Bettega, publicado na revista *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 123, página 9132 no ano de 2019, cujos resultados foram apresentados na seção 3.1 da presente tese.

Low-energy positron collisions with CH₂O...H₂O complexes

de autoria de Giseli M. Moreira e Márcio H. F. Bettega, publicado na revista *European Physical Journal D*, vol. 71, página 333 no ano de 2017, cujos resultados foram apresentados na seção 4.1 da presente tese.

Electronic excitation of the 3B_2 state of thiophene molecule by low-energy electron collisions

de autoria de Giseli M. Moreira, Fábris Kossoski, Márcio H. F. Bettega e Romarly F. da Costa, aceito para publicação na revista *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, cujos resultados foram apresentados na seção 5.1 da presente tese.

Além dos artigos acima, também foram publicados os seguintes artigos, durante o período de doutoramento:

Electron scattering from allene and 1,2-butadiene

de autoria de Giseli M. Moreira, Thiago C. de Freitas e Márcio H. F. Bettega, submetido em dezembro de 2019, na revista *The European Physical Journal D*.

Elastic scattering of electrons from chloroform

da autoria de B. A. Hlousek, M. F. Martin, M. Zawadzki, M. A. Khakoo, Giseli M. Moreira, Leticia S. Maioli, Márcio H. F. Bettega, L. E. Machado, V. A. S. da Mata, A. J. da Silva, I. Iga, M.-T. Lee, Manuel G. P. Homem, publicado na revista *Physical Review A*, vol. **100**, página 052709 no ano de 2019.

Collisions of slow electrons with SiF_4 and GeF_4 : Shape resonance, Ramsauer-Townsend minimum, and virtual state

de autoria de Giseli M. Moreira e Márcio H. F. Bettega, publicado na revista *Physical Review A*, vol. 93, página 062702 no ano de 2016.

Referências

- [1] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche. Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy (3 to 20 ev) electrons. *Science*, 287(5458):1658–1660, 2000.
- [2] M. Inokuti. *Atomic and molecular data for radiotherapy and radiation research: final report of a co-ordinated research programme*, volume 799. IAEA, 1995.
- [3] S. Uehara, H. Nikjoo, D. T. Goodhead. Comparison and assessment of electron cross sections for Monte Carlo track structure codes. *Radiation Research*, 152(2):202–213, 1999.
- [4] J. A. LaVerne and S. M. Pimblott. Electron energy loss distributions in solid and gaseous hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(26):10540–10548, 1995.
- [5] J. A. LaVerne, S. M. Pimblott. Electron energy-loss distributions in solid, dry DNA. *Radiation Research*, 141(2):208–215, 1995.
- [6] V. Cobut, Y. Frongillo, J. P. Patau, T. Goulet, M. J. Fraser, J. P. Jay-Gerin. Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water-I. physical and physicochemical aspects. *Radiation Physics and Chemistry*, 51(3):229–244, 1998.
- [7] X. Pan, P. Cloutier, D. Hunting, L. Sanche. Dissociative electron attachment to dna. *Physical Review Letters*, 90(20):208102, 2003.
- [8] M. A. Huels, B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, L. Sanche. Single, double, and multiple double strand breaks induced in dna by 3- 100 ev electrons. *Journal of the American Chemical Society*, 125(15):4467–4477, 2003.
- [9] F. Martin, P. D. Burrow, Z. Cai, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche. Dna strand breaks induced by 0–4 ev electrons: The role of shape resonances. *Physical Review Letters*, 93(6):068101, 2004.

- [10] L. Sanche. Low energy electron-driven damage in biomolecules. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 35(2):367–390, 2005.
- [11] P. Mozejko and L. Sanche. Cross section calculations for electron scattering from dna and rna bases. *Radiation and Environmental Biophysics*, 42(3):201–211, 2003.
- [12] Z. Tan, Y. Xia, X. Liu, M. Zhao, Y. Ji, F. Li, and B. Huang. Cross sections of electron inelastic interactions in dna. *Radiation and Environmental Biophysics*, 43(3):173–182, 2004.
- [13] P. L. Levesque, M. Michaud, W. Cho, and L. Sanche. Absolute electronic excitation cross sections for low-energy electron (5–12ev) scattering from condensed thymine. *The Journal of Chemical Physics*, 122(22):224704, 2005.
- [14] S. Tonzani and C. H. Greene. Low-energy electron scattering from dna and rna bases: Shape resonances and radiation damage. *The Journal of Chemical Physics*, 124(5):054312, 2006.
- [15] F. Martin, P. D. Burrow, Z. Cai, P. Cloutier, D. Hunting, and L. Sanche. Dna strand breaks induced by 0–4 ev electrons: The role of shape resonances. *Physical Review Letters*, 93:068101, 2004.
- [16] A chemical life. <https://achemicallife.wordpress.com/2012/12/22/how-reca-slides-in-to-the-rescue/>.
- [17] M. H. F. Bettega, M. A. Ridenti, J. A. Filho, M. J. Brunger, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella and M. A. P. Lima. Electron scattering by biomass molecular fragments: useful data for plasma applications? *The European Physical Journal D*, 70(8):161, 2016.
- [18] A. Kuppermann, W. M. Flicker, O. A. Mosher. Electronic spectroscopy of polyatomic molecules by low-energy, variable-angle electron impact. *Chemical Reviews*, 79(1):77–90, 1979.
- [19] S. Rentsch, J. P. Yang, W. Paa, E. Birckner, J. Schiedt, and R. Weinkauf. Size dependence of triplet and singlet states of α -oligothiophenes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(8):1707–1714, 1999.
- [20] G. P. Karwasz, A. Zecca, R. S. Brusa, and D. Pliszka. Application of positron annihilation techniques for semiconductor studies. *Journal of alloys and compounds*, 382(1-2):244–251, 2004.

- [21] W. N. Johnson III, F. R. Harnden Jr and R. C. Haymes. The spectrum of low-energy gamma radiation from the galactic-center region. *The Astrophysical Journal*, 172:L1, 1972.
- [22] Y. Nyffenegger-Pere and D. Cock. Plasma diagnostic opportunities from a positron beam. *The European Physical Journal D*, 74(1):6, 2020.
- [23] G. F. Gribakin, J. A. Young, and C. M. Surko. Positron-molecule interactions: Resonant attachment, annihilation, and bound states. *Reviews of Modern Physics*, 82:2557–2607, 2010.
- [24] D. L. Bailey, M. N. Maisey, D. W. Townsend, P. E. Valk. *Positron emission tomography*, volume 2. Springer, 2005.
- [25] A. G. Sanz, M. C. Fuss, A. Muñoz, F. Blanco, P. Limão-Vieira, M. J. Brunger, S. J. Buckman, and G. García. Modelling low energy electron and positron tracks for biomedical applications. *International journal of radiation biology*, 88(1-2):71–76, 2012.
- [26] P. Arce, A. Muñoz, M. Moraleda, J. M. G. Ros, F. Blanco, J. M. Perez, and G. García. Integration of the low-energy particle track simulation code in geant4. *The European Physical Journal D*, 69(8):188, 2015.
- [27] R. E. Robson, M. J. Brunger, S. J. Buckman, G. García, Z. Lj. Petrović, and R. D. White. Positron kinetics in an idealized pet environment. *Scientific reports*, 5:12674, 2015.
- [28] T. C. Freitas, M. A. P. Lima, S. Canuto, and M. H. F. Bettega. Electron collisions with the $\text{CH}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$ complex. *Physical Review A*, 80(6):062710, 2009.
- [29] E. M. de Oliveira, T. C. Freitas, K. Coutinho, M. T. do N. Varella, S. Canuto, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega. Communication: Transient anion states of phenol... $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1,2$) complexes: Search for microsolvation signatures. *Journal Chemical Physical*, 141:051105, 2014.
- [30] T. C. Freitas, K. Coutinho, M. T. do N. Varella, M. A. P. Lima, S. Canuto, and M. H. F. Bettega. Electron collisions with the $\text{HCOOH}\dots(\text{H}_2\text{O})_n$ complexes ($n=1,2$) in liquid phase: The influence of microsolvation on the π^* resonance of formic acid. *The Journal of Chemical Physics*, 138(17):174307, 2013.
- [31] A. Sieradzka and J. D. Gorfinkiel. Theoretical study of resonance formation in microhydrated molecules. II. Thymine- $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1,2,3,5$. *The Journal of Chemical Physics*, 147(3):034303, 2017.

- [32] A. Sieradzka and J. D. Gorfinkiel. Theoretical study of resonance formation in microhydrated molecules. I. pyridine-(H₂O)_n, n= 1,2,3,5. *The Journal of Chemical Physics*, 147(3):034302, 2017.
- [33] K. Coutinho and S. Canuto. Solvent effects in emission spectroscopy: A Monte Carlo quantum mechanics study of the n← π* shift of formaldehyde in water. *The Journal of Chemical Physics*, 113(20):9132–9139, 2000.
- [34] B. M. Bode and M. S. Gordon. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 16(3):133 – 138, 1998.
- [35] A. Zecca, E. Trainotti, L. Chiari, G. García, F. Blanco, M. H. F. Bettega, M. T. do N. Varella, M. A. P. Lima, and M. J. Brunger. An experimental and theoretical investigation into positron and electron scattering from formaldehyde. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44(19):195202, 2011.
- [36] M. J. Brunger, S. J. Buckman, and K. Ratnavelu. Positron scattering from molecules: An experimental cross section compilation for positron transport studies and benchmarking theory. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 46(2):023102, 2017.
- [37] A. Zecca, L. Chiari, A. Sarkar, M. A. P. Lima, M. H. F. Bettega, K. L. Nixon, and M. J. Brunger. Positron scattering from formic acid. *Physical Review A*, 78(4):042707, 2008.
- [38] C. Makochekeanwa, A. Bankovic, W. Tattersall, A. Jones, P. Caradonna, D. S. Slaughter, K. Nixon, M. J. Brunger, Z. Petrovic, J. P. Sullivan, and S. J. Buckman. Total and positronium formation cross sections for positron scattering from H₂O and HCOOH. *New Journal of Physics*, 11(10):103036, 2009.
- [39] E. Surdutovich, G. Setzler, W. E. Kauppila, S. J. Rehse, and T. S. Stein. Measurements of total cross sections for positron scattering by uracil molecules. *Physical Review A*, 77:054701, 2008.
- [40] E. K. Anderson, R. A. Boadle, J. R. Machacek, L. Chiari, C. Makochekeanwa, S. J. Buckman, M. J. Brunger, G. Garcia, F. Blanco, O. Ingolfsson, and J. P. Sullivan. Low energy positron interactions with uracil—total scattering, positronium formation, and differential elastic scattering cross sections. *The Journal of Chemical Physics*, 141(3):034306, 2014.
- [41] J. Franz, F.A. Gianturco, and I. Baccarelli. Low-energy positron scattering from gas-phase uracil. *European Physical Journal D*, 68(7):183, 2014.

- [42] D. B. Jones, F. Blanco, G. García, R. F. da Costa, F. Kossoski, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, R. D. White, and M. J. Brunger. Elastic scattering and vibrational excitation for electron impact on para-benzoquinone. *The Journal of Chemical Physics*, 147(24):244304, 2017.
- [43] R. F. da Costa, J. C. Ruivo, F. Kossoski, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, D. B. Jones, M. J. Brunger, and M. A. P. Lima. An *ab initio* investigation for elastic and electronically inelastic electron scattering from para-benzoquinone. *The Journal of Chemical Physics*, 149(17):174308, 2018.
- [44] A. I. Lozano, J. C. Oller, D. B. Jones, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, F. Ferreira da Silva, P. Limão-Vieira, M. A. P. Lima, R. D. White, M. J. Brunger, F. Blanco, A. Muñoz, and G. García. Total electron scattering cross sections from para-benzoquinone in the energy range 1–200 eV. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20:22368–22378, 2018.
- [45] D. B. Jones, R. F. da Costa, F. Kossoski, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, G. García, F. Blanco, R. D. White, M. A. P. Lima, and M. J. Brunger. Integral elastic, vibrational-excitation, electronic-state excitation, ionization, and total cross sections for electron scattering from para-benzoquinone. *The Journal of Chemical Physics*, 148(20):204305, 2018.
- [46] D. B. Jones, R. F. da Costa, F. Kossoski, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, F. Ferreira da Silva, P. Limão-Vieira, G. García, M. A. P. Lima, R. D. White, and M. J. Brunger. Electron-impact electronic-state excitation of para-benzoquinone. *The Journal of Chemical Physics*, 148(12):124312, 2018.
- [47] D. B. Jones, P. Limão-Vieira, M. Mendes, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, F. Blanco, G. García, O. Ingólfsson, M. A. P. Lima, and M. J. Brunger. An experimental and theoretical investigation into the electronically excited states of para-benzoquinone. *The Journal of Chemical Physics*, 146(18):184303, 2017.
- [48] C. Makochekanwa, O. Sueoka, and M. Kimura. Experimental investigation of electron and positron interactions with monosubstituted and disubstituted benzene derivatives: fluorobenzene, 1, 3-difluorobenzene and 1, 4-difluorobenzene molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 37(9):1841–1857, 2004.
- [49] C. Taliani and W. Gebauer. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, page 361, (1998).
- [50] J. L. Bredas, J. Cornil, F. Meyers, and D. Beljonne. *Handbook of conducting polymers*, page 1, (1998).

- [51] G. Barbarella, M. Melucci, and G. Sotgiu. The versatile thiophene: an overview of recent research on thiophene-based materials. *Advanced Materials*, 17(13):1581–1593, 2005.
- [52] A. Facchetti. Semiconductors for organic transistors. *Materials Today*, 10(3):28–37, 2007.
- [53] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant. Organic thin film transistors for large area electronics. *Advanced materials*, 14(2):99–117, 2002.
- [54] J. Chen Y. Cao. Development of novel conjugated donor polymers for high-efficiency bulk-heterojunction photovoltaic devices. *Accounts of chemical research*, 42(11):1709–1718, 2009.
- [55] Y. Liang and L. Yu. Development of semiconducting polymers for solar energy harvesting. *Polymer Reviews*, 50(4):454–473, 2010.
- [56] A. R. Murphy and J. M. J. Frechet. Organic semiconducting oligomers for use in thin film transistors. *Chemical reviews*, 107(4):1066–1096, 2007.
- [57] T. Noda, H. Ogawa, N. Noma, and Y. Shirota. A novel family of amorphous molecular materials containing an oligothiophene moiety as color-tunable emitting materials for organic electroluminescent devices. *Advanced Materials*, 9(9):720–722, 1997.
- [58] G. M. Tsivgoulis and J.-M. Lehn. Multiplexing optical systems: Multicolor-bifluorescent-biredox photochromic mixtures. *Advanced Materials*, 9(8):627–630, 1997.
- [59] M. Irie. Diarylethenes for memories and switches. *Chemical Reviews*, 100(5):1685–1716, 2000.
- [60] A. Staykov, J. Areephong, W. Browne, B. Feringa, and K. Yoshizawa. Electrochemical and photochemical cyclization and cycloreversion of diarylethenes and diarylethene-capped sexithiophene wires. *ACS nano*, 5(2):1165–1178, 2011.
- [61] R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, and M. A. P Lima. Polarization effects on electronic excitation of molecules by low-energy electron impact: Study on e-furan scattering. *Physical Review A*, 77(1):012717, 2008.
- [62] R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, and M. A. P Lima,. Polarization effects on electronic excitation of the \tilde{a}^3b_{1u} state of ethylene by low-energy electron impact. *Physical Review A*, 77(4):042723, 2008.
- [63] R. F. da Costa, M. T. do N. Varella , M. H. F. Bettega, and M. A. P. Lima. *The European Physical Journal D*, **69**:159, (2015).

- [64] K. Takatsuka and V. Mckoy. Extension of the schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. *Physical Review A*, 24:2473, 1981.
- [65] K. Takatsuka and V. Mckoy. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. *Physical Review A*, 30:1734, 1984.
- [66] C. Winstead , M. A. P. Lima, A. J. R. Brescansin and V. Mckoy. Applications of the schwinger multichannel method to electron-molecule collisions. *Physical Review A*, 41:327, 1990.
- [67] J. S. E. Germano and M. A. P. Lima. Schwinger multichannel method for positron-molecule scattering. *Physical Review A*, 47(5):3976, 1993.
- [68] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira , and M. A. P. Lima. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. *Physical Review A*, 47:1111, 1993.
- [69] R. F. da Costa. *Aprimorando a Representação do Alvo no Método Multicanal de Schwinger para o Espalhamento de Elétrons por Moléculas*. Tese de Doutorado, 2004.
- [70] A. Szabo and N. S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory. 1^a edition, Mineola: Dover Publications, 1996.
- [71] J. Schwinger. A variational principle for scattering problems. *Physical Review*, 72:742, 1947.
- [72] S. Geltman. Topics in atomic collision theory. 1^a edition, New York: Academic Press, 1969.
- [73] M. A. P. Lima and V. Mckoy. Aspects of the Schwinger multichannel variational formulation. *Physical Review A*, 38:501, 1988.
- [74] M. T. do N. Varella. O método multicanal de schwinger aplicado ao espalhamento de elétrons i: Aspectos formais. *Revista Physicae*, 1:45, 2000.
- [75] W. J. Hunt and W. A. Goddard. Excited states of H₂O using improved virtual orbitals. *Chemical Physics Letters*, 3(6):414–418, 1969.
- [76] D. B. Jones, G. B. da Silva, R. F. C. Neves, H. V. Duque, L. Chiari, E. M. de Oliveira, M. C. A. Lopes, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and M. J. Brunger. An experimental and theoretical investigation into the excited electronic states of phenol. *The Journal of Chemical Physics*, 141(7):074314, 2014.

- [77] F. Ferreira da Silva, E. Lange, P. Limão-Vieira, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, M.-J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, M. J. Brunger, R. F. C. Neves, M. C. A. Lopes, E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. H. F. Bettega, F. Blanco, G. García, M. A. P. Lima, and D. B. Jones. Electronic excitation of furfural as probed by high-resolution vacuum ultraviolet spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, and ab initio calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 143(14):144308, 2015.
- [78] M. H. F. Bettega R. F. C. Neves M. C. A. Lopes F. Blanco G. García D. B. Jones M. J. Brunger M. A. P. Lima R. F. da Costa, M. T. do N. Varella. The electron-furfural scattering dynamics for 63 energetically open electronic states. *The Journal of Chemical Physics*, 144(12):124310, 2016.
- [79] G. J. Schulz. Resonances in electron impact on diatomic molecules. *Reviews of Modern Physics*, 45:423, 1973.
- [80] C. J. Joachain. Quantum collision theory. 1^a edition, Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1975.
- [81] Carl Winstead and Vincent McKoy. Resonant channel coupling in electron scattering by pyrazine. *Physical Review Letters*, 98:113201, 2007.
- [82] Carl Winstead and Vincent McKoy. Low-energy electron scattering by pyrazine. *Physical Review A*, 76:012712, 2007.
- [83] Zdeněk Mašín and Jimena D. Gorfinkiel. Elastic and inelastic low-energy electron collisions with pyrazine. *The Journal of Chemical Physics*, 135(14):144308, 2011.
- [84] P. Palihawadana, J. P. Sullivan, S. J. Buckman, and M. J. Brunger. Electron scattering from pyrazine: Elastic differential and integral cross sections. *The Journal of Chemical Physics*, 137(20):204307, 2012.
- [85] T. L. Windus, M. Dupuis, M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su and J. A. Montgomery Jr. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of computational chemistry*, 14(11):1347–1363, 1993.
- [86] C. W. Bauschlicher. The construction of modified virtual orbitals (MVO's) wich are suited for configuration interaction calculations. *Journal of Chemical Physics*, 72:880, 1980.
- [87] A. Zecca, N. Moser, C. Perazzolli, A. Salemi, M. J. Brunger. Total cross sections for positron scattering from benzene, cyclohexane, and aniline. *Physical Review A*, 76:022708, 2007.

- [88] O. Sueoka. Total cross section measurements for positron and electron scattering on benzene molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 21(20):L631–L635, 1988.
- [89] A. S. Barbosa, F. Blanco, G. García, and M. H. F. Bettega. Theoretical study on positron scattering by benzene over a broad energy range. *Physical Review A*, 100:042705, 2019.
- [90] P. Palihawadana, R. Boadle, L. Chiari, E. K. Anderson, J. R. Machacek, M. J. Brunger, S. J. Buckman, and J. P. Sullivan. Positron scattering from pyrimidine. *Physical Review A*, 88:012717, 2013.
- [91] A. Zecca, L. Chiari, G. García, F. Blanco, E. Trainotti, and M. J. Brunger. Total cross sections for positron and electron scattering from pyrimidine. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(21):215204, 2010.
- [92] A. S. Barbosa, D. F. Pastega, and M. H. F. Bettega. Low-energy positron scattering by pyrimidine. *The Journal of Chemical Physics*, 143(24):244316, 2015.
- [93] Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. <http://cccbdb.nist.gov/>.
- [94] M. A. Morrison. Interpretation of the near-threshold behavior of cross sections for e -CO₂ scattering. *Physical Review A*.
- [95] D. G. Green, J. A. Ludlow, and G. F. Gribakin. Positron scattering and annihilation on noble-gas atoms. *Physical Review A*, 90:032712, 2014.
- [96] A. S. Barbosa. *Espalhamento elástico de elétrons e pósitrons por moléculas cíclicas*. Tese de Doutorado, 2017.
- [97] J R Machacek and R P McEachran. Partial wave analysis for folded differential cross sections. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 51(6):065007, 2018.
- [98] S. Denifl, B. Sonnweber, G. Hanel, P. Scheier, and T.D. Märk. Threshold electron impact ionization studies of uracil. *International Journal of Mass Spectrometry*, 238(1):47 – 53, 2004.
- [99] T.-K. Yang and C.-Y. Shen. *1,4-Benzoquinone*. American Cancer Society, 2001.
- [100] M. J. Brunger and P. J. O. Teubner. Differential cross sections for electron-impact excitation of the electronic states of N₂. *Physical Review A*, 41(3):1413, 1990.

- [101] E. M. de Oliveira, R. F. da Costa, S. d'A. Sanchez, A. P. P. Natalense, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, and M. T. do N. Varella. Low-energy electron scattering by cellulose and hemicellulose components. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(5):1682–1689, 2013.
- [102] V. Vizcaino, M. Jelisavcic, J. P. Sullivan, S. J. Buckman. Elastic electron scattering from formic acid (HCOOH): absolute differential cross-sections. *New Journal of Physics*, 8(6):85, 2006.
- [103] A. Modelli and P. D. Burrow. Electron attachment to the aza-derivatives of furan, pyrrole, and thiophene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(26):5721–5726, 2004.
- [104] R. F. da Costa, M. T. do N. Varella, M. A. P. Lima, and M. H. F. Bettega. Low-energy electron collisions with thiophene. *The Journal of chemical physics*, 138(19):194306, 2013.
- [105] M. Vinodkumar, H. Desai, P. C. Vinodkumar. Electron induced chemistry of thiophene. *RSC Advances*, 5(31):24564–24574, 2015.
- [106] P. Możejko, E. Ptasińska-Denga, and C. Szmytkowski. Cross sections for electron collision with five-membered ring heterocycles. *The European Physical Journal D*, 66(2):44, 2012.
- [107] A. Loupas, K. Regeta, M. Allan, and J. D. Gorfinkiel. Shape and core-excited resonances in thiophene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(4):1146–1155, 2018.
- [108] A. Loupas, A. I. Lozano, F. Blanco, J. D. Gorfinkiel, and G. García. Cross sections for electron scattering from thiophene for a broad energy range. *The Journal of Chemical Physics*, 149(3):034304, 2018.
- [109] A. I. Lozano, A. Loupas, F. Blanco, J. D. Gorfinkiel, and G. García. Total electron scattering cross sections from thiophene for the (1-300 ev) impact energy range. *The Journal of Chemical Physics*, 149(13):134303, 2018.
- [110] D. B. Jones, M. Mendes, P. Limão-Vieira, F. F. da Silva, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, M. J. Brunger. Electronic structure and VUV photoabsorption measurements of thiophene. *The Journal of Chemical Physics*, 150(6):064303, 2019.
- [111] M. H. F. Bettega, A. P. P. Natalense, M. A. P. Lima, and L. G. Ferreira. Note on the generation of gaussian bases for pseudopotential calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, 60:821, 1993.

- [112] T. H. Dunning. Gaussian basis functions for use in molecular calculations. i. contraction of (9s5p) atomic basis sets for the firstrow atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 53(7):2823–2833, 1970.
- [113] R. F. da Costa, F. J. da Paixão, and M. A. P. Lima. Electron-impact excitation of H_2 : minimal orbital basis for single configuration interaction. *Journal of Physics B*, 37:L129, 2004.
- [114] R. F. da Costa, F. J. da Paixão, and M. A. P. Lima. Cross sections for electron-impact excitation of the H_2 molecule using the MOB-SCI strategy. *Journal of Physics B*, 38:4363, 2005.
- [115] S. Salzmann, M. Kleinschmidt, J. Tatchen, R. Weinkauf, C. M. Marian. Excited states of thiophene: ring opening as deactivation mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(3):380–392, 2008.
- [116] M. H. Palmer, I. C. Walker, and M. F. Guest. The electronic states of thiophene studied by optical (VUV) absorption, near-threshold electron energy-loss (EEL) spectroscopy and ab initio multi-reference configuration interaction calculations. *Chemical Physics*, 241(3):275–296, 1999.
- [117] W. M. Flicker, O. A. Mosher, A. Kuppermann. Electron impact investigation of electronic excitations in furan, thiophene, and pyrrole. *The Journal of Chemical Physics*, 64(4):1315–1321, 1976.
- [118] R. F. da Costa, M. H. F. Bettega, M. A. P. Lima, M. C. A. Lopes, L. R. Hargreaves, G. Serna, and M. A. Khakoo. Electronic excitation of gas-phase furan molecules by electron impact. *Physical Review A*, 85(6):062706, 2012.
- [119] I. Levine. Physical chemistry. 5^a edição, New York: McGraw-Hill Inc., 2001.
- [120] C. C. J. Roothaan. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Review of Modern Physics*, 23:69, 1951.
- [121] S. F. Boys. Electronic wave functions. I.A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of Royal Society A*, 200:542, 1950.
- [122] S. F. Boys. The integral formulae for the variational solution of the molecular many-electron wave equation in terms of Gaussian functions with direct electronic correlation. *Proceedings of the Royal Society A*, 258:402, 1960.
- [123] B. A. Lippmann and J. Schwinger. Variational principles for scattering processes I. *Physical Review*, 79:469, 1950.

- [124] Página pessoal Professor Doutor Márcio H. F. Bettega. www.fisica.ufpr.br/bettega/.
- [125] M. H. F. Bettega. Tese de Doutorado: Espalhamento de Elétrons por Moléculas através de Pseudopotenciais *Local Density*, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- [126] J. J. Sakurai. Modern quantum mechanics. 2^a edição, Boston: Addison-Wesley Publishing Company, 1995.
- [127] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26:4199, 1982.
- [128] Y. Itikawa. The born closure approximation for the scattering amplitude of an electron-molecule collision. *Theoretical Chemistry Accounts*, 105:123, 2000.
- [129] M. A. Khakoo, H. Silva, J. Muse, M. C. A. Lopes, C. Winstead, and V. Mckoy. Electron scattering from H₂O: Elastic scattering. *Physical Review A*, 78:052710, 2008.
- [130] A. S. Barbosa. *Espalhamento de elétrons por halopirimidinas e piridina*. Dissertação de Mestrado, 2013.
- [131] K. R. Asmis and M. Allan. http://homeweb.unifr.ch/allanm/pub/ma/dir_allan/thiophene_EELS.PDF.
- [132] K. Coutinho, M. J. de Oliveira, and S. Canuto. Sampling configurations in Monte Carlo simulations for quantum mechanical studies of solvent effects. *International Journal of Quantum Chemistry*, 66(3):249–253, 1998.
- [133] D. F. Pastega. *Colisões de elétrons de baixa energia com sistemas em fase gasosa e líquida*. Tese de Doutorado, 2017.
- [134] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(24):6269–6271, 1987.
- [135] J. Pérez-Pellitero, P. Ungerer, and A. D. Mackie. An anisotropic united atoms (AUA) potential for thiophenes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(17):4460–4466, 2007.
- [136] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1):33 – 38, 1996.
- [137] G. F. Gribakin and A. R. Swann. Effect of dipole polarizability on positron binding by strongly polar molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 48(21):215101, 2015.

Apêndices

Descrição do Alvo Molecular

O alvo molecular é descrito através do método de Hartree-Fock, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer [70, 119]. Sabemos que a Equação de Schrödinger é complicada de ser resolvida de forma exata, até mesmo para moléculas pequenas. Então, é preciso recorrer a métodos de aproximações para assim ser possível resolver esse problema.

A.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma dessas aproximações é a aproximação de Born-Oppenheimer [70], a qual considera os núcleos das moléculas fixos. Nesta aproximação, basicamente é considerado que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, como consequência seus movimentos (rotação e vibração) possuem tempos característicos muito maiores que o tempo característico do movimento eletrônico (colisão e excitação eletrônica) [74].

O Hamiltoniano para uma molécula com N elétrons e M núcleos em unidades atômicas é:

$$H_{\text{molécula}} = \sum_{i=1}^N -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A=1}^M -\frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (\text{A.1})$$

onde r_{iA} é a distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo; r_{ij} é a distância entre o i -ésimo e j -ésimo elétrons; R_{AB} é a distância entre o A -ésimo e B -ésimo núcleos; M_A é a relação entre a massa do núcleo A e a massa do elétron, Z_A e Z_B são os números atômicos do núcleo A e do núcleo B , respectivamente. O primeiro termo é o operador de energia cinética dos elétrons; o segundo termo é o operador energia cinética dos núcleos; o terceiro termo é a atração coulombiana entre os elétrons e os núcleos; o quarto termo é a repulsão entre os elétrons; e o quinto termo é a repulsão entre os núcleos. Podemos nos atentar ao fato de que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons e, sendo assim, o movimento dos núcleos é bem mais lento do que o movimento dos elétrons. Então é possível admitir uma configuração fixa para os núcleos onde resolveremos apenas a equação eletrônica de Schrödinger. Para tal, não precisamos levar em consideração o

termo de energia cinética dos núcleos, de forma que o Hamiltoniano da molécula passa a ser escrito como:

$$H_{\text{molécula}} = H_{\text{eletrônico}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{A.2})$$

o segundo termo da equação (A.2), que é o termo de repulsão entre os núcleos, pode ser considerado constante, de forma que passamos então a resolver apenas o Hamiltoniano eletrônico ($H_{\text{eletrônico}}$), sendo este escrito como:

$$H_{\text{eletrônico}} = \sum_{i=1}^N -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (\text{A.3})$$

A.2 A equação de Hartree-Fock

Passemos agora para a descrição do estado fundamental da molécula utilizando o método (variacional) de Hartree-Fock. Aqui, a função de onda (tentativa) eletrônica antissimétrica para um sistema de N elétrons é representada por um determinante de Slater (dependendo parametricamente das coordenadas nucleares):

$$\Phi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{A.4})$$

onde $(N!)^{-1/2}$ é um fator de normalização. Esse determinante é formado por um conjunto de spin-orbitais:

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle, \quad (\text{A.5})$$

esses spin-orbitais fornecem a posição espacial do elétron $\psi(\vec{r})$ e o seu spin: *up* para $\alpha(\omega)$ e *down* para $\beta(\omega)$:

$$\chi(\vec{x}) = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\vec{r})\beta(\omega), \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

onde ω corresponde à coordenada de spin, \vec{r} corresponde às três coordenadas espaciais, e \vec{x} é a representação das quatro coordenadas mencionadas anteriormente $\vec{x} = (\vec{r}, \omega)$.

O princípio variacional é aplicado de forma a obter o melhor conjunto de $\chi_j(\vec{x}_i)$, sendo que a melhor função de onda é aquela que minimiza a energia:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_e | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{A.7})$$

a qual, por sua vez, é um funcional dos spin-orbitais $\{\chi_j(\vec{x}_i)\}$. A energia total é escrita na forma de um funcional de spin-orbitais:

$$E_0[\{\chi_j\}] = \sum_{j=1}^N [j|h|j] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N [jj|kk] - [jk|kj], \quad (\text{A.8})$$

onde $[j|h|j]$ é a notação usada para representar a integral de um elétron; $[jj|kk]$ e $[jk|kj]$ são notações que representam integrais de dois elétrons. A integral de um elétron e as integrais de dois elétrons, chamadas de integrais de Coulomb e de troca são escritas como:

$$[j|h|j] = k_{jj} = \int d\vec{x}_1 \chi_j^*(\vec{x}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \chi_j(\vec{x}_1), \quad (\text{A.9})$$

$$[jj|kk] = J_{jk} = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_j^*(1) \chi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(2) \chi_k(2), \quad (\text{A.10})$$

e

$$[jk|kj] = K_{jk} = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_j^*(1) \chi_k(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(2) \chi_j(2), \quad (\text{A.11})$$

onde a integral de um elétron é a média de energia cinética e energia de atração nuclear de um elétron; a integral de Coulomb é devida a repulsão entre as nuvens eletrônicas dos elétrons e a integral de troca é devida a natureza antissimétrica do determinante de Slater. Então, para obter as equações de Hartree-Fock precisamos minimizar $E_0[\{\chi_j(\vec{x}_i)\}]$ com respeito aos spin-orbitais, impondo que estes sejam ortonormais. Isto é, sujeitando-a ao vínculo da forma:¹

$$[j|k] - \delta_{jk} = 0, \quad (\text{A.12})$$

então, obtemos o funcional $\mathcal{L}[\{\chi_j(\vec{x}_i)\}]$ para os spin-orbitais, o qual tem a seguinte forma:

$$\mathcal{L}[\{\chi_j(\vec{x}_i)\}] = E_0[\{\chi_j(\vec{x}_i)\}] - \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \varepsilon_{kj} ([j|k] - \delta_{jk}), \quad (\text{A.13})$$

onde os coeficientes ε_{kj} são os multiplicadores de Lagrange. Pelo fato de \mathcal{L} ser real e $[j|k] = [k|j]^*$, os multiplicadores de Lagrange devem ser elementos de uma matriz hermitiana (mais detalhes na referência [70]). Impondo a condição que $\delta\mathcal{L}[\{\chi_j\}]$ seja estacionário,

¹ Sujeito à restrição de que os orbitais de spin permaneçam ortonormais:

$$\int d\vec{x}_1 \chi_j^*(1) \chi_k(1) = [j|k] = \delta_{jk}.$$

com relação a pequenas variações dos spin-orbitais do tipo $\chi_j \rightarrow \chi_j + \delta\chi_j$ e após algumas manipulações, chegamos a seguinte equação:

$$f|\chi_j\rangle = \sum_{k=1}^N \varepsilon_{jk}|\chi_k\rangle, \quad (\text{A.14})$$

sendo que f é chamado de operador de Fock e será definido mais adiante. A expressão acima é uma equação de autovalores, porém ela não está na forma usual. Para deixar a expressão acima na forma usual (forma canônica), é preciso “rodar” os spin-orbitais através de uma transformação unitária U ($U^\dagger = U^{-1}$):

$$\chi'_j = \sum_k \chi_k U_{kj}. \quad (\text{A.15})$$

Pela transformação unitária para os spins-orbitais (equação A.15), a função de onda passa a ser escrita como:

$$|\Phi'_0\rangle = \det(U)|\Phi_0\rangle = e^{(i\theta)}|\Phi_0\rangle, \quad (\text{A.16})$$

onde o determinante “transformado” $|\Phi'_0\rangle$ é escrito em termos do determinante original $|\Phi_0\rangle$ multiplicado por um fator de fase. Como os observáveis de interesse dependem apenas de $|\Phi_0|^2$, a função de onda original em termos dos spin-orbitais $\{\chi_j\}$ e a função de onda transformada em termos de spin-orbitais $\{\chi'_j\}$ são idênticas. Se U é uma matriz real, o fator de fase é ± 1 . O operador de Fock f é invariante para uma transformação unitária arbitrária dos orbitais de spin, ou seja $f'(1) = f(1)$. Então, agora temos um sistema de N equações íntegro-diferenciais acopladas não lineares chamadas de equações de Hartree-Fock em sua forma canônica, escrita para o i -ésimo elétron que ocupa o spin-orbital j , que são escritas como:

$$f(i)\chi_j(i) = \varepsilon_j\chi_j(i) \quad (j = 1, \dots, N), \quad (\text{A.17})$$

sendo que ε_j é o autovalor referente ao orbital χ_j , e $f(i)$ é chamado de operador de Fock escrito como:

$$f(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i). \quad (\text{A.18})$$

O primeiro e o segundo termos da equação (A.18) são referentes à contribuição de energia cinética do elétron e da interação do elétron com os núcleos, e v^{HF} é chamado de potencial de Hartree-Fock, o qual depende dos spin-orbitais. O potencial de HF é o termo que acopla as equações e é escrito em função das integrais das autofunções. Essas equações são denominadas de equações íntegro-diferenciais acopladas, pois são equações diferenciais com integrais, em que o operador de Fock depende de suas autofunções.

Podemos reescrever a equação (A.17) para sistemas de camada fechada, isto é, onde cada orbital ocupado possui dois elétrons com spins opostos (orbitais moleculares duplamente ocupados resultando em um estado global de spin singlete), sendo então possível somar as equações de Hartree-Fock sobre todos os spins, resultando em um conjunto de $N/2$ equações para os orbitais espaciais ψ_j :

$$f(\vec{r}_i)\psi_j(\vec{r}_i) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_i), \quad (j = 1, \dots, N/2) \quad (\text{A.19})$$

em que o operador de Fock $f(\vec{r}_i)$ é escrito como:

$$f(\vec{r}_i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(\vec{r}_i), \quad (\text{A.20})$$

e, como comentado anteriormente, v^{HF} é o potencial de HF, que agora passa a ser escrito como:

$$v^{HF}(\vec{r}_i) = \sum_{a=1}^{N/2} [2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)], \quad (\text{A.21})$$

que corresponde ao potencial efetivo sentido pelo i -ésimo elétron devido a todos os outros elétrons, J_a é o operador de Coulomb e K_a é o operador de troca, e são escritos respectivamente como:

$$J_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\vec{r}_j) \right] \psi_b(\vec{r}_i), \quad (\text{A.22})$$

e

$$K_a(\vec{r}_i)\psi_b(\vec{r}_i) = \left[\int d\vec{r}_j \psi_a^*(\vec{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_b(\vec{r}_j) \right] \psi_a(\vec{r}_i), \quad (\text{A.23})$$

sendo que o operador de Coulomb é local e o operador de troca representa uma troca envolvendo o elétron i e o elétron j nos orbitais espaciais à direita do termo r^{-1} , como podemos ver nas equações (A.22) e (A.23) [70]. Substituindo a equação (A.21) em (A.20), o operador de Fock passa ser escrito como:

$$f(\vec{r}_i) = \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] + \sum_{a=1}^N [2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)]. \quad (\text{A.24})$$

Podemos resolver o problema (equação A.19), escrevendo os orbitais espaciais como uma combinação linear de orbitais atômicos, ou seja, cada orbital espacial $\psi_i(\vec{r})$ é expandido em um conjunto de funções de base $\{\phi_\mu(\vec{r})\}$ chamadas de orbitais atômicos. Com a introdução de um conjunto de funções de base, as equações integro-diferenciais podem ser transformadas em um conjunto de equações algébricas [120]. Esses orbitais espaciais são escritos da seguinte forma:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_\mu, \quad (\text{A.25})$$

onde $C_{\mu i}$ são os coeficientes de expansão que representam a contribuição de cada um dos k orbitais atômicos para cada orbital espacial. Esse conjunto de funções de base não necessariamente precisa ser ortonormal, então podemos escrever uma integral de sobreposição que é dada por:

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1). \quad (\text{A.26})$$

Estas equações algébricas são conhecidas como equações de Hartree-Fock-Roothaan, e são escritas como:

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (i = 1, \dots, k) \quad (\text{A.27})$$

onde C é a matriz dos coeficientes da expansão que descrevem o orbital espacial ψ_i , ε_i é a energia associada ao orbital i e F é a matriz de Fock. A solução das equações de Hartree-Fock-Roothaan é obtida de forma iterativa e será discutida adiante. Por agora, vamos escrever o operador de Fock com dois termos:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}, \quad (\text{A.28})$$

onde temos que $G_{\mu\nu}$ é o termo que considera as interações entre dois elétrons (Coulomb e troca), e $H_{\mu\nu}^{core}$ é o termos que considera as interações de um elétron (energia cinética e interação elétron-núcleo) que é escrito como:

$$H_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl}, \quad (\text{A.29})$$

e as expressões correspondentes para os termos de energia cinética $T_{\mu\nu}$ e energia potencial nuclear $V_{\mu\nu}^{nucl}$ são dados, respectivamente, por:

$$T_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(\vec{r}_1), \quad (\text{A.30})$$

e

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \left[\sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_1 - \vec{r}_A} \right] \phi_\nu(\vec{r}_1). \quad (\text{A.31})$$

O termo que corresponde às interações de dois elétrons (na equação (A.28)) pode ser escrito como:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right], \quad (\text{A.32})$$

onde $P_{\lambda\sigma}$ é a matriz densidade de carga, dada por:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^*, \quad (\text{A.33})$$

e o termo $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ são as integrais elétron-elétron, escritas como:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_\lambda^*(\vec{r}_2) \phi_\sigma(\vec{r}_2). \quad (\text{A.34})$$

Com essas definições, podemos resolver o conjunto de equações Hartree-Fock-Roothaan da seguinte maneira:

- Inicialmente define-se o sistema (número de elétrons, coordenadas e cargas dos núcleos atômicos) e o conjunto de funções de base ϕ_μ (equação A.25) as quais podem ser escritas como funções gaussianas-cartesianas. A combinação linear de um número suficiente de gaussianas é uma boa aproximação para descrever os orbitais espaciais, além disso o produto de funções gaussianas também é uma gaussiana, logo podemos calcular de forma analítica as integrais associadas aos operadores de uma partícula, Coulomb e troca, como discutido em [121, 122]. Essas funções gaussianas assumem a seguinte forma:

$$\lambda_{\ell mn}^{(\alpha)} = N_{\ell mn} (x - x_0)^\ell (y - y_0)^m (z - z_0)^n e^{-\alpha|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}, \quad (\text{A.35})$$

onde \vec{r} é a posição espacial, $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ é a posição onde a função está centrada, $N_{\ell mn}$ é um fator de normalização, $\{\ell, m, n\}$ são os expoentes da parte cartesiana e α é o expoente da parte gaussiana. O tipo da função que será usada nos cálculos, é determinada pela soma $\ell + m + n$, como podemos ver na tabela A.1:

Tabela A.1: Tipo da função cartesiana

Tipo de função	$\ell + m + n$
s	0
p	1
d	2
f	3

- Uma matriz de coeficientes $C_{\mu i}$ é gerada; a partir dos coeficientes a matriz de Fock é construída $F_{\mu\nu}$, e o problema de autovalor é resolvido, obtendo-se os autovalores ε_i e determinando-se assim um novo conjunto de coeficientes $C'_{\mu i}$;
- Com esses novos coeficientes $C'_{\mu i}$, recalculam-se a matriz de Fock $F'_{\mu\nu}$, os autovalores ε'_i e um novo conjunto de coeficientes $C''_{\mu i}$;

O processo acima se repete até que seja obtida uma auto consistência entre o valor de entrada e o valor de saída, empregando-se um critério de convergência, por exemplo, o de energia total do sistema. E então obtém-se a matriz dos coeficientes e os autovalores, sendo que estes determinam a forma e a energia dos orbitais moleculares [70]. Com o

resultado final (processo convergido), pode-se calcular por exemplo a energia do estado fundamental. Para tal, vamos partir da equação de energia total, que é o valor esperado $E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$, onde E_0 é dado por:

$$E_0 = 2 \sum_j^{N/2} h_{jj} + \sum_j^{N/2} \sum_k^{N/2} 2J_{jk} - K_{jk}. \quad (\text{A.36})$$

Pela definição do operador de Fock mostrada no início dessa seção, nós podemos escrever:

$$\varepsilon_j = f_{jj} = h_{jj} + \sum_k^{N/2} 2J_{jk} - K_{jk}, \quad (\text{A.37})$$

que é uma equação para a energia dos orbitais. Substituindo a equação (A.37) na equação (A.36), nós obtemos uma nova expressão para E_0 escrita como em termos dos ε_j , dada por:

$$E_0 = \sum_j^{N/2} (h_{jj} + \varepsilon_j). \quad (\text{A.38})$$

Se substituirmos a expansão dada pela equação (A.25) na equação acima, obtemos uma fórmula para a energia do estado fundamental. Sendo assim, a energia total fica:

$$E_{total} = E_0 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (\text{A.39})$$

aqui E_0 é a energia eletrônica, escrita como:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}). \quad (\text{A.40})$$

Princípio Variacional de Schwinger

No problema de espalhamento por um potencial, a Equação de Schrödinger independente do tempo na base de coordenadas $|\vec{r}\rangle$ é escrita na forma:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V(\vec{r}) \right] \Psi_{\vec{k}_{i,f}}(\vec{r}) = E \Psi_{\vec{k}_{i,f}}(\vec{r}), \quad (\text{B.1})$$

onde $\Psi_{\vec{k}_{i,f}}$ é a função de onda de espalhamento, E é a energia total da colisão¹ e V é o potencial espalhador. Assumindo que o potencial $V(\vec{r})$ deve tender a zero mais rapidamente que r^{-1} quando $r \rightarrow \infty$, a função de onda de espalhamento deve então satisfazer a condição assintótica [80] escrita como:

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (\text{B.3})$$

onde temos uma onda plana, que é a solução da função de onda incidente livre da interação com o alvo, somada com uma onda esférica saindo do alvo e modulada por $f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}$ que é a amplitude de espalhamento.

Utilizando a notação de Dirac, a equação (B.1) é escrita como ²:

$$H |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}\rangle = E |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}\rangle, \quad (\text{B.4})$$

que é a equação não-homogênea do problema. A equação homogênea para o autovalor de energia E é escrita na forma:

$$H_0 |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle = E |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle, \quad (\text{B.5})$$

¹ Durante a colisão, a energia total deve se conservar. Então, os estados finais possíveis são aqueles que satisfazem à conservação de energia:

$$E = E_i + \frac{k_i^2}{2} = E_f + \frac{k_f^2}{2}, \quad (\text{B.2})$$

onde k é o módulo do momento linear da partícula, E_i e E_f são as energias inicial e final respectivamente, da molécula alvo.

² Note que aqui empregamos a relação $H = H_0 + V(\vec{r})$.

onde $|S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle$ é uma onda plana e, na representação de coordenadas, é dada por:

$$\langle \vec{r} | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\vec{k}_{i,f} \cdot \vec{r}}. \quad (\text{B.6})$$

A solução geral da equação (B.4) fica:

$$|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_{i,f}}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{B.7})$$

que é chamada de equação de Lippmann-Schwinger [123] e esta equação substitui a equação de Schrödinger. Sendo que $|\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle$ é a solução do problema com interação e $G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green da partícula livre, que agora carrega a condição assintótica. A função de Green é dada por:

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{(E - H_0 \pm i\epsilon)}. \quad (\text{B.8})$$

Os sinais positivo e negativo correspondem às condições de contorno, as quais possuem duas soluções matemáticas possíveis, porém apenas a solução que corresponde ao sinal (+) tem significado físico (representado na figura 2.1), o qual corresponde a uma onda plana somada com uma onda esférica divergente. Nesse caso uma partícula incide com momento \vec{k}_i e sai da região do alvo com momento \vec{k}_f .

Projetando a equação de Lippmann-Schwinger na base de coordenadas $|\vec{r}\rangle$ obtemos:

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = \langle \vec{r} | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle + \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{B.9})$$

então, chegamos a:

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = \langle \vec{r} | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle + \int d\vec{r}' \langle \vec{r} | G_0^{(\pm)} | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | V |\Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{B.10})$$

Aqui usamos a relação de completeza:

$$1 = \int d^3r' |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'|. \quad (\text{B.11})$$

O operador de Green da partícula livre é escrito como:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \left[\frac{1}{(E - H_0 \pm i\epsilon)} \right] | \vec{r}' \rangle. \quad (\text{B.12})$$

A equação homogênea na base de ondas planas é escrita como:

$$H_0 |\vec{k}\rangle = \frac{k^2}{2} |\vec{k}\rangle. \quad (\text{B.13})$$

Introduzimos na função de Green (equação (B.12)) a relação de completeza da base de ondas planas, $1 = \int d\vec{k}' |\vec{k}'\rangle \langle \vec{k}'|$, de modo a obtermos a seguinte equação:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \left[\frac{1}{(E - H_0 \pm i\epsilon)} \right] \left\{ \int d\vec{k}' |\vec{k}'\rangle \langle \vec{k}'| \right\} | \vec{r}' \rangle. \quad (\text{B.14})$$

A resolução da equação (B.14), pode ser feita utilizando-se a equação (B.6) e o autovalor de (B.13) (sendo $E = \frac{k^2}{2}$ a energia total da colisão)³. E então temos:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = \int d\vec{k}' \frac{\langle \vec{r} | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | \vec{r}' \rangle}{\frac{k^2}{2} - \frac{k'^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (\text{B.15})$$

Após algumas manipulações algébricas, chegamos à seguinte equação integral:

$$G_0^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{8\pi^3} \int d\vec{k}' \frac{e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{(k'^2 - k^2 \mp i\epsilon)}, \quad (\text{B.16})$$

que pode ser resolvida pelo teorema de resíduos [80]. O resultado é dado por:

$$G_0^{(\pm)}(|\vec{r} - \vec{r}'|) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (\text{B.17})$$

Substituindo a equação (B.17) na equação (B.10), a equação de Lippmann-Schwinger na base de coordenadas, passa a ser escrita como:

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = \frac{e^{i\vec{k}_{i,f} \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - 2 \int d\vec{r}' \frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r} - \vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} V(\vec{r}') \langle \vec{r}' | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle. \quad (\text{B.18})$$

Uma interpretação para a equação acima é apresentada na figura B.1⁴. Conforme

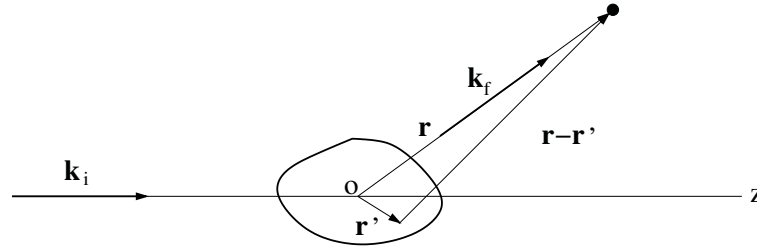


Figura B.1: Representação esquemática da geometria do problema, sendo que \vec{k}_i que o vetor de onda incidente ao longo do eixo z , \vec{k}_f é o vetor de onda final, \vec{r} é o ponto onde é feita a medida, \vec{r}' é um vetor dentro da região do potencial (onde é feita a integração), O é a origem do sistema.

comentado anteriormente, nosso problema consiste em uma onda plana incidente de vetor de onda \vec{k}_i e ondas esféricas saindo da região de alcance do alvo. O vetor \vec{r} está direcionado

³ Maiores detalhes da solução das equações (B.14) e (B.16), podem ser vistos no livro [80].

⁴ Imagem retirada de [124].

para o ponto onde será avaliada a função, isto é, onde está o detector e o potencial é de curto alcance. No espalhamento estamos interessados em estudar o efeito deste potencial de alcance finito em um raio fora do alcance do potencial, pois as observações sempre são feitas por um detector situado longe do centro espalhador. Então, estamos interessados no comportamento de $\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle$, quando $|\vec{r}| \gg |\vec{r}'|$ (que é matematicamente equivalente a $|\vec{r}| \rightarrow \infty$). Com essa aproximação, podemos escrever o termo $|\vec{r} - \vec{r}'|$ da seguinte forma:

$$|\vec{r} - \vec{r}'| \underset{|\vec{r}| \rightarrow \infty}{\cong} r - \hat{r} \cdot \vec{r}', \quad (\text{B.19})$$

aplicando a relação (B.19) à função de Green, temos que:

$$\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \underset{|\vec{r}| \rightarrow \infty}{\cong} \frac{e^{ikr} e^{-ik\hat{r} \cdot \vec{r}'}}{r} \left(1 + \frac{\hat{r} \cdot \vec{r}'}{r} + \dots \right). \quad (\text{B.20})$$

Consideramos apenas o termo em primeira ordem na expansão da equação (B.20), pois, como está claro, os termos além dessa ordem são desprezíveis. Com isso $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ é escrita da forma:

$$\langle \vec{r} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \underset{|\vec{r}| \rightarrow \infty}{=} \frac{e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{2\pi} \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right) \int d\vec{r}' e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \langle \vec{r}' | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (\text{B.21})$$

Comparando a equação (B.21) com (B.3) podemos encontrar uma expressão para a amplitude de espalhamento, escrita como:

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -(2\pi)^{1/2} \int d\vec{r}' e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \langle \vec{r}' | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (\text{B.22})$$

e após algumas manipulações algébricas obtemos uma expressão para a amplitude de espalhamento em notação de bra-ket, escrita como:

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -(2\pi)^2 \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (\text{B.23})$$

Também é possível, partindo da equação $|\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle$ e $|S_{\vec{k}_i}\rangle$, obter uma segunda expressão para a amplitude de espalhamento:

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -(2\pi)^2 \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (\text{B.24})$$

A equação (B.23) relaciona uma onda plana incidente mais uma onda esférica divergindo, e a equação (B.24) relaciona uma onda esférica convergindo mais uma onda plana espalhada. Multiplicando a equação de Lippmann-Schwinger (equação B.7) pelo potencial obtemos:

$$V | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = V | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle + V G_0^{(\pm)} V | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle, \quad (\text{B.25})$$

isolando o termo $V | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle$ na equação acima, chegamos a relação:

$$V | S_{\vec{k}_{i,f}} \rangle = (V - V G_0^{(\pm)} V) | \Psi_{\vec{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle, \quad (\text{B.26})$$

então, se substituirmos a equação (B.26) na equação (B.24), obtemos uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento, escrita como:

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -(2\pi)^2 \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | (V - VG_0^{(+)}V) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (\text{B.27})$$

Assim, temos três expressões para a amplitude de espalhamento. Se somarmos as equações (B.23) e (B.24) e subtrairmos a equação (B.27), obtemos um funcional para a amplitude de espalhamento. Esse funcional tem a forma:

$$[f] = -(2\pi)^2 \left[\langle S_{\vec{k}_i} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right], \quad (\text{B.28})$$

que é a chamada forma bilinear do princípio variacional de Schwinger, onde o operador $A^{(+)}$ é escrito como $A^{(+)} = V - VG_0^{(+)}V$ (mais para frente iremos ver que a forma para o operador $A^{(+)}$ depende se a partícula incidente é um pósitron ou um elétron). Se as funções usadas $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ forem exatas, $[f]$ representa a amplitude de espalhamento exata [80]. Fazendo pequenas variações sobre o ket e o bra obtemos funções tentativas, escritas como:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + |\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (\text{B.29})$$

e

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| + \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|. \quad (\text{B.30})$$

Substituindo essas variações na equação (B.28) temos para o ket:

$$\delta[f] = -(2\pi)^2 \{ \langle S_{\vec{k}_i} | V + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} \} | \delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (\text{B.31})$$

e para o bra:

$$\delta[f] = -(2\pi)^2 \langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \{ V | S_{\vec{k}_i} \rangle - A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \}. \quad (\text{B.32})$$

Quando $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ ($\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$) for solução da equação de Lippmann-Schwinger e $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ temos que $\delta[f] = 0$ para quaisquer $|\delta\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ ($\langle \delta\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$). Consideramos agora kets e bras na forma:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \rightarrow A |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (\text{B.33})$$

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| \rightarrow \tilde{B}^* \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}| \quad (\text{B.34})$$

onde A e \tilde{B} são parâmetros variacionais. Inserindo essas expressões no princípio variacional (equação (B.28)) e variando com respeito a A e \tilde{B} , obtemos a expressão resultante do método variacional, sendo escrita como:

$$[f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i}] = -(2\pi)^2 \frac{\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle}{\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle}, \quad (\text{B.35})$$

e essa é a forma fracionária da amplitude de espalhamento. Notemos que as funções de espalhamento sempre aparecem multiplicadas pelo potencial de interação V , e como consequência precisamos apenas descrever essas funções onde V é relevante. Além disso, a função de Green G_0 nos dá a condição assintótica.

Podemos expandir as funções de onda de espalhamento ($|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $|\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}\rangle$) em funções de base $\{|\chi_m\rangle\}$ conhecidas:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i) |\chi_m\rangle, \quad (\text{B.36})$$

e

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | = \sum_n a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) \langle \chi_n |, \quad (\text{B.37})$$

onde $a_m^{(+)}(\vec{k}_i)$ e $a_n^{(-)}(\vec{k}_f)$ são os parâmetros variacionais. Substituindo (B.36) e (2.77) em (B.28) obtemos:

$$\begin{aligned} [f] = & - (2\pi)^2 \left[\sum_m \langle S_{\vec{k}_f} | V a_m^{(+)}(\vec{k}_i) | \chi_m \rangle + \sum_n \langle \chi_n | a_n^{(-)}(\vec{k}_f)^* V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \right. \\ & \left. + \sum_{m,n} \langle \chi_n | a_n^{(-)}(\vec{k}_f)^* (V - V G_0^{(+)} V) a_m^{(+)}(\vec{k}_i) | \chi_m \rangle \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.38})$$

Aplicando a condição que a amplitude de espalhamento seja estacionária, derivando com respeito aos parâmetros variacionais e igualando a zero, obtemos que:

$$\frac{\partial [f]}{\partial a_m^{(+)}(\vec{k}_i)} = -(2\pi)^2 \left[\langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle - \sum_n \langle \chi_n | a_n^{(-)}(\vec{k}_f)^* (V - V G_0^{(+)} V) | \chi_m \rangle \right] = 0, \quad (\text{B.39})$$

e

$$\frac{\partial [f]}{\partial a_n^{(-)*}(\vec{k}_f)} = -(2\pi)^2 \left[\langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \sum_m \langle \chi_n | a_m^{(+)}(\vec{k}_i) (V - V G_0^{(+)} V) | \chi_m \rangle \right] = 0. \quad (\text{B.40})$$

Então, de acordo com [125], os coeficientes $a_m^{(+)}$ e $a_n^{(-)*}$ são, respectivamente, escritos como:

$$a_m^{(+)}(\vec{k}_i) = \sum_n \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle (d^{-1})_{mn}, \quad (\text{B.41})$$

e

$$a_n^{(-)*}(\vec{k}_f) = \sum_m \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn}. \quad (\text{B.42})$$

Os elemento da matriz d_{mn} são escritos na forma:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle \quad (\text{B.43})$$

e o operador $A^{(+)}$ é escrito como:

$$A^{(+)} = V - V G_0^{(+)} V. \quad (\text{B.44})$$

Então, a amplitude de espalhamento é dada por:

$$f = -(2\pi)^2 \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle \left(d^{-1} \right)_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle , \quad (\text{B.45})$$

que é a expressão obtida através do princípio variacional de Schwinger (PVS) [71]. Dentre as vantagens do PVS, está o fato de que as condições de contorno do problema já estão embutidas na função de Green. Como consequência, os $|\chi_m\rangle$ não precisam obedecer a nenhuma condição de contorno. Além disso, como comentado anteriormente, a função de onda de espalhamento sempre aparece multiplicada pelo potencial V , e como V é de curto alcance, os χ_m podem ser representados por funções de quadrado integrável (L^2), ou seja, funções que descrevem o problema de espalhamento apenas na região de influência do alvo.

Mudança de Referencial

Até agora, a amplitude de espalhamento (equação (2.36)) foi descrita no referencial da molécula $(f^b)^1$, onde é possível explorar as simetrias do problema e o custo computacional é reduzido. No entanto, para que seja possível a comparação dos resultados calculados com os obtidos experimentalmente é necessário obter a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório $(f^L)^2$, onde o eixo z encontra-se ao longo do eixo de incidência, dado por \vec{k}_i . Rotacionaremos o referencial da molécula (x, y, z) para o referencial do laboratório (x', y', z') , por meio de uma rotação de Euler. Para isso, vamos expandir a amplitude de espalhamento em harmônicos esféricos:

$$f^B(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} f_{\ell m}(\vec{k}_i, k_f) Y_{\ell}^m(\hat{k}_f), \quad (C.1)$$

onde, os coeficientes $f_{\ell m}(\vec{k}_i, k_f)$ são escritos como:

$$f_{\ell m}(\vec{k}_i, k_f) = \int d\hat{k}_f Y_{\ell}^{m*}(\hat{k}_f) f^b(\vec{k}_i, \vec{k}_f). \quad (C.2)$$

Podemos ver agora, na equação (C.2), que a amplitude de espalhamento está escrita em termos dos harmônicos esféricos Y_{ℓ}^m . Então, para obter a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório é necessário efetuar uma rotação nos harmônicos esféricos, onde iremos usar as matrizes de rotação de Wigner [126] $D_{m',m}(\alpha, \beta, \gamma)$, como mostra a equação (C.3):

$$Y_{\ell}^{m'}(\hat{k}_f') = \sum_{m=-\ell}^{\ell} D_{m',m}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_{\ell}^m(\hat{k}_f) \quad (C.3)$$

onde α, β, γ são os ângulos de Euler. Aqui usaremos $\alpha = \phi_i, \beta = \theta_i$ e $\gamma = 0$, como mostrado na figura C.1.

¹ Usaremos o super índice b (*body-frame*) para indicar o referencial da molécula.

² Usaremos o super índice L para representar o referencial do laboratório.

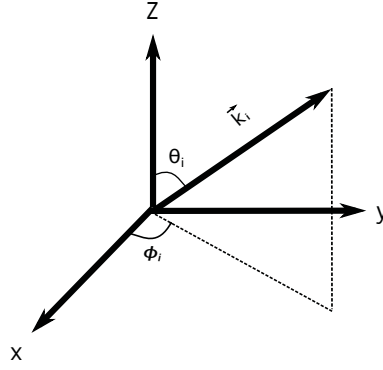


Figura C.1: Ângulos de Euler utilizados na rotação do referencial da molécula (x, y, z) para o referencial do laboratório. O vetor \vec{k}_i mostra a direção de incidência do elétron do contínuo.

Assim, a amplitude de espalhamento escrita no referencial do laboratório é:

$$f^L(\vec{k}_f, \vec{k}_i) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} \sum_{m'=-\ell}^{\ell} \sum_{m=-\ell}^{\ell} f_{\ell m}^B(\vec{k}_f', \vec{k}_i) D_{mm'}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_{\ell}^m(\hat{k}_f). \quad (C.4)$$

Tendo a amplitude de espalhamento f^L é possível calcular a seção de choque diferencial no referencial do laboratório:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi, k_f, k_i) = \frac{k_f}{4\pi k_i} \int d\hat{k}_i |f^L(\vec{k}_f, \vec{k}_i)|^2, \quad (C.5)$$

onde fazemos uma média sobre todas as direções de incidência \hat{k}_i , que é equivalente a manter a molécula fixa e variar as direções do feixe de elétrons. Essa média é feita para levar em conta o fato de que, em um experimento de espalhamento, as moléculas do gás estão orientadas de forma aleatória. A seção de choque será obtida integrando sobre o ângulo azimutal ϕ , fazemos também uma média sobre os spins do estado inicial e uma soma sobre os spins do estado final.

Integrando a equação (C.5) obtemos a seção de choque integral:

$$\sigma_{ICS} = \int_0^{\pi} d\theta_f \sin(\theta_f) \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (C.6)$$

e podemos obter também a seção de choque de transferência de momento:

$$\sigma_{MTCS} = \int_0^{\pi} d\theta_f \sin(\theta_f) [1 - \cos(\theta_f)] \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (C.7)$$

Pseudopotenciais

Cálculos envolvendo átomos pesados se tornam computacionalmente muito caros, ou até mesmo inviáveis, pois, quanto maior o número de elétrons que precisam ser descritos, maior é o conjunto de funções de base atômica que precisa ser utilizado. Boa parte do custo computacional está relacionado à determinação das integrais de dois elétrons, que são calculadas para todas combinações de funções de base possíveis. Os elétrons de caroço permanecem fortemente ligados ao núcleo e, por consequência, não são acessíveis ao nível de energias baixas, então, estes não são tão importantes no processo de espalhamento a baixa energia.

Por outro lado, os elétrons de valência são de suma importância no espalhamento de elétrons em baixa energia, uma vez que são acessíveis nesse nível de energia e são os responsáveis por algumas propriedades da molécula, como por exemplo, potenciais de ionização, energia de dissociação da molécula, ligações químicas presentes na molécula, entre outras.

Com isso, a utilização de pseudopotenciais para descrever os elétrons de caroço (veja o esquema na figura D.1) é uma boa aproximação para o nosso caso, espalhamento a baixas energias, onde a contribuição destes elétrons mais internos é menos relevante. Assim, os orbitais espaciais representam apenas os elétrons de valência, o que acarreta na diminuição dos custos computacionais, permitindo que sistemas com núcleos mais pesados possam ser tratados.

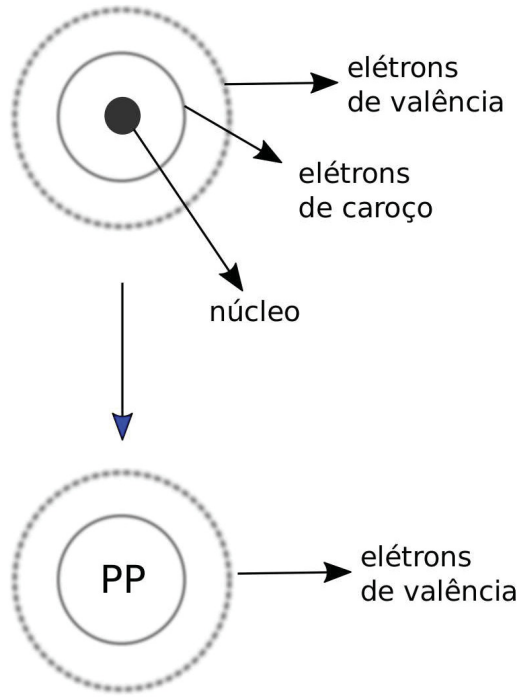


Figura D.1: Esquema de um átomo-1 (acima) com um núcleo, elétrons de caroço e elétrons de valência, e de um átomo-2 (abaixo) onde agora têm-se os elétrons de caroço e o núcleo substituídos pelos pseudopotenciais.

A implementação dos pseudopotenciais no método SMC foi feita por Bettiga *et al.* [68], onde agora o método SMC, passa a ser denominado método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais (SMCPP). Em nossos cálculos, foram utilizados pseudopotenciais gerados por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [127]. Os pseudopotenciais de BHS têm a seguinte forma:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion}, \quad (D.1)$$

sendo V_{core} e V_{ion} dados por:

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}[(\rho_i)^{1/2} r], \quad (D.2)$$

e

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm|, \quad (D.3)$$

onde Z_v corresponde à carga de valência e os parâmetros A_{njl} , σ_{jl} , c_i e ρ_i estão listados em [127]. Para a implementação dos pseudopotenciais, é necessário substituir o potencial nuclear $-\frac{Z}{r}$ pelo pseudopotencial V_{PP} . Então, no método de Hartree-Fock temos:

$$V_{\mu\nu}^{nuc} = \int d\vec{r} \phi_{\mu} \left[-\frac{Z_C}{r} \right] \phi_{\nu}, \quad (D.4)$$

e que são substituídas por:

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\vec{r} \phi_\mu \hat{V}_{PP} \phi_\nu. \quad (\text{D.5})$$

No método SMC, as integrais que envolvem o orbital atômico, onda plana e potencial nuclear são:

$$V_{\vec{k}\nu}^{nucl} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[-\frac{Z_C}{r} \right] \phi_\nu, \quad (\text{D.6})$$

e são substituídas por:

$$V_{\vec{k}\nu}^{PP} = \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \hat{V}_{PP} \phi_\nu. \quad (\text{D.7})$$

Todas as integrais que envolvem V_{PP} continuam sendo resolvidas de forma analítica. O uso dos pseudopotenciais de BHS necessita do uso de um conjunto de funções de base adequado para representar os elétrons de valência. Na referência [111], encontramos como são geradas estas funções de base.

Orbitais Virtuais Melhorados e Orbitais Virtuais Modificados

Vamos descrever como são gerados os orbitais da molécula alvo e de espalhamento usados como base para construir o espaço de configurações mencionados neste trabalho. Neste apêndice iremos apresentar três tipos, a saber, os orbitais virtuais (VOs, do inglês *virtual orbitals*), os orbitais virtuais melhorados (IVOs, do inglês *improved virtual orbitals*) [75] e os orbitais virtuais modificados (MVOs, do inglês *modified virtual orbitals*) [86].

Ao efetuar o cálculo de estrutura eletrônica da molécula alvo no estado fundamental pelo método Hatree-Fock, o número de orbitais gerados representa não apenas os $N/2$ orbitais ocupados pelos N elétrons da molécula, mas também alguns orbitais desocupados com autovalores positivos (os orbitais virtuais, VOs). Estes orbitais desocupados surgem devido ao fato de que a base utilizada na expansão dos orbitais espaciais geram um número maior de orbitais que os $N/2$ orbitais necessários para os elétrons da molécula, produzindo assim $N/2$ orbitais ocupados e $(K - N/2)$ orbitais desocupados, onde K é o total de orbitais gerados.

Como durante uma colisão elástica sem polarização a molécula alvo permanece no estado fundamental, os VOs são uma boa aproximação para descrever os orbitais de espalhamento no espaço de configurações (2.43), e já são ortogonais aos orbitais ocupados da molécula alvo no estado fundamental [125].

No entanto, como já mencionado, para a aproximação estático troca mais polarização o espaço de configurações é gerado a partir de estados excitados da molécula alvo (2.52) para uma maior flexibilidade das funções de espalhamento e uma descrição melhor dos efeitos de polarização.

Neste caso os VOs não são apropriados para uma descrição dos estados excitados, pois foram gerados no campo de N elétrons. E se alocarmos um elétron em um VO, o sistema representará um estado de um sistema com $(N + 1)$ -elétrons [69, 75, 125]. Logo, para melhor descrever os estados excitados da molécula com N elétrons, uma alternativa é utilizar orbitais gerados em um campo de $(N - 1)$ como é o caso dos IVOs [75].

Os IVOs são geralmente obtidos com a retirada de um elétron do orbital ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) dos orbitais gerados pelo cálculo de estrutura da molécula alvo no estado fundamental, mantendo os demais orbitais inalterados. Então, diagonaliza-se o operador de Fock do cátion de carga +1 obtendo-se novos orbitais virtuais em um campo de $(N - 1)$ elétrons (os IVOs). Ainda na construção dos IVOs, também é possível estabelecer o acoplamento de spin como sendo singleto ou tripleto [75].

Os IVOs são utilizados para descrever os orbitais de espalhamento do elétron do contínuo e as excitações simples do alvo. Para obter essas excitações simples adicionamos um elétron ao sistema com $(N - 1)$ elétrons. Segundo o teorema de Koopmans¹ a energia para adicionar um elétron a um sistema de (N) elétrons é o negativo do autovalor de energia do orbital desocupado onde o elétron será adicionado, logo o negativo da energia do IVO agora ocupado é a energia necessária para adicionar um elétron ao sistema de $(N - 1)$ elétrons. Estes orbitais descrevem os estados excitados da molécula alvo, pois obtemos autovalores associados a um estado da molécula alvo com $(N - 1 + 1) = N$ elétrons, ou seja, estados da molécula alvo neutra.

Outra classe de orbitais virtuais são os MVOs, os quais são gerados de forma bastante semelhante aos IVOs, entretanto ao invés de se retirar apenas um elétron dos orbitais ocupados do estado fundamental, retira-se elétrons de $n/2$ orbitais ocupados de mais alta energia, mantendo a simetria espacial e de spin do estado fundamental, e o operador de Fock do cátion com carga $+n$ é diagonalizado [86]. Em princípio poderia se cortar um número grande de orbitais para gerar os MVOs, porém é utilizado um critério de energia que geralmente é suficiente para cortar os orbitais de valência e manter os orbitais de caroço do estado fundamental e os novos orbitais virtuais, os MVOs, são produzidos em um campo de $(N - n)$ elétrons, onde N é o número de elétrons do alvo e n é um número par de elétrons removidos.

¹ O teorema de Koopmans diz que para uma molécula de camada fechada no estado fundamental com N elétrons e energia total E_0 , o negativo do autovalor correspondente a um orbital ocupado (desocupado) $\epsilon_a(\epsilon_r)$ é igual a diferença entre a energia total da molécula com $(N - 1)$ -elétrons ($(N + 1)$ -elétrons), obtida com os mesmos orbitais utilizados no cálculo da energia do estado fundamental (E_0).

Born-closure

No método SMC a interação partícula-molécula tem uma descrição mais adequada nas proximidades da molécula, pois são usadas funções de quadrado integrável (L^2) como funções de base. Quando a molécula não possui momento de dipolo elétrico o uso de funções L^2 fornece uma boa descrição da interação partícula-molécula pois essa interação ocorre nas proximidades da molécula. Porém para o espalhamento por moléculas polares o momento de dipolo elétrico exerce uma força de longo alcance sobre a partícula incidente. Essa interação de longo alcance acaba sendo negligenciada pelas funções de L^2 pois estas não representam bem o decaimento lento da interação partícula-molécula (dipolo) para regiões afastadas da molécula [128]. Esse efeito de longo alcance do dipolo tem uma contribuição maior a baixos ângulos de espalhamento (nessa região, ocorre um súbito aumento na seção de choque diferencial) e a baixas energias (aqui a magnitude da seção de choque integral sofre um aumento).

Para que o problema seja solucionado, empregamos o procedimento Born-closure [129], o qual utiliza a primeira aproximação de Born a fim de obter uma nova amplitude de espalhamento, considerando o potencial de dipolo da molécula, que é escrita como:

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2}. \quad (\text{F.1})$$

O índice *FBA* vem do inglês *First Born Approximation*, \vec{D} é o momento de dipolo da molécula. Essa nova amplitude, será expandida em harmônicos esféricos, de modo a definir os coeficientes da expansão $f_{\ell m}^{FBA}$, assim como a amplitude obtida via SMC também será expandida, a fim de gerar os coeficientes f^{SMC} . Com esses coeficientes, temos uma nova amplitude de espalhamento:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{SMC}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} f_m^{SMC}(\vec{k}_i, k_f) Y_{\ell m}(\hat{k}_f) + f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) - \sum_{\ell=0}^{\ell_{SMC}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} f_{\ell m}^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) Y_{\ell m}(\hat{k}_f), \quad (\text{F.2})$$

onde $f_{\ell m}$ são coeficientes da expansão. Como podemos perceber, a amplitude da equação (F.2) considera os dois cálculos, amplitude via SMC e amplitude via FBA. Em ondas parciais com momento angular pequeno ($\ell < \ell_{SMC}$) é adequada a descrição por f_{SMC} , e em ondas parciais maiores ($\ell > \ell_{SMC}$) é adequada a descrição via f_{FBA} . O valor ℓ_{SMC} é escolhido de modo que as seções de choque diferenciais calculadas com e sem momento de dipolo, sejam similares em torno de 20° , onde o efeito de dipolo é pequeno. O efeito de dipolo não tem influência sobre as ressonâncias, em um sistema onde o interesse principal for apenas caracterizar e identificar as ressonâncias esse efeito pode ser desconsiderado.

Mencionamos acima que no espalhamento por um potencial de longo alcance temos uma maior contribuição a baixos ângulos de espalhamento e ainda, utilizamos ondas parciais maiores (ℓ 's) no cálculo da seção de choque nesse caso. Mas por quê? A explicação para tal, pode ser obtida com base na teoria semiclássica do espalhamento, e usaremos como exemplo o espalhamento elástico por uma esfera rígida, como podemos ver na figura F.1¹.

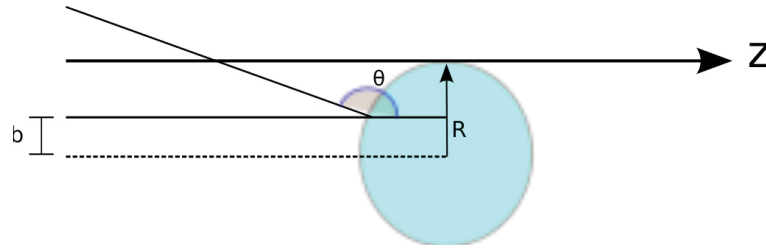


Figura F.1: Espalhamento elástico por uma esfera rígida, onde R é o raio da esfera, b é o parâmetro de impacto da partícula que incide (linha cheia) e θ é o ângulo de espalhamento. O caso limite ocorre quando $b = R$ (linha pontilhada).

A quantidade b é chamada de parâmetro de impacto, θ é o ângulo de espalhamento e R é o raio da esfera. A partícula incide sobre a esfera paralelamente a um eixo que passa pelo centro de massa a uma distância b deste. Quanto menor o ângulo de espalhamento θ maior será o parâmetro de impacto b .

Em módulo, o momento angular L pode ser escrito como:

$$L = rp \sin \gamma, \quad (\text{F.3})$$

onde r é o módulo do vetor posição, p é o módulo do momento linear e γ é o ângulo entre eles. Ao empregarmos trigonometria, podemos reescrever L em termos do parâmetro de impacto b :

$$L = bp, \quad (\text{F.4})$$

ao isolarmos b na equação acima, temos:

$$b = \frac{L}{p}. \quad (\text{F.5})$$

¹ Figura adaptada de [130].

Podemos reescrever a equação (F.5) em termos das regras de quantização do momento angular ($\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$) e do momento linear ($k\hbar$), da forma que obtemos:

$$b = \frac{\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar}{k\hbar} \sim \frac{\ell}{k}, \quad (\text{F.6})$$

e por fim chegamos a

$$\ell \sim bk. \quad (\text{F.7})$$

Analisando a equação (F.7) notamos que ℓ aumenta a medida que o b aumenta, ou seja, em termos de potencial, quanto maior o alcance do potencial maior será a onda parcial ℓ necessária para descrever o espalhamento de forma correta.

Complementação ao Capítulo 5

O objetivo desse apêndice é fornecer ao leitor um pouco mais de detalhes sobre as etapas seguidas nos cálculos apresentados no capítulo 5 dessa tese. Os dois assuntos discutidos nesse apêndice serão o MOB-SCI e os passos do protocolo seguido para a obtenção das estruturas microssolvatadas da molécula de tiofeno.

G.1 MOB-SCI

Um fator importante na escolha da base de funções Gaussianas Cartesianas para os cálculos de espalhamento no contexto da excitação eletrônica é quão bem a base de funções descreve os estados excitados da molécula-alvo. Após um estudo bastante minucioso com algumas bases (como pode ser visto na tabela G.1), para os átomos de carbono e enxofre, foi escolhida para uma primeira abordagem de estudo de excitação eletrônica da molécula de tiofeno, a base $5s5p2d$.

As etapas de um cálculo MOB-SCI, em linhas gerais, se resumem na obtenção de um espectro de energia que é obtido através de um cálculo do tipo Full-Single CI, após a obtenção desse espectro é preciso encontrar os pares buraco-partícula (excitações) que contribuem de maneira mais significativa para uma dada energia de excitação. Utilizamos esse novo espaço de excitações nos cálculos do MOB-SCI e, por fim, obtemos o espectro de energia de excitação eletrônica, o qual será de extrema importância para o embasamento dos cálculos de espalhamento.

Full-Single CI

A função de onda antissimétrica que descreve o conjunto de elétrons, dentro do método de Hartree-Fock, é escrita como um determinante simples de Slater, mas essa descrição feita por um simples determinante não leva em conta a correlação entre elétrons de spin oposto, o que leva a uma energia eletrônica total diferente da solução exata da equação de Schrödinger dentro da aproximação de núcleos fixos. Existem vários métodos

chamados de métodos pós-Hartree-Fock que possibilitam melhorar a solução da equação de Schrödinger a fim de encontrar a correlação eletrônica. Um desses métodos é chamado método de Interação de Configuração (CI, do inglês *Configuration Interaction*), o qual consiste, basicamente, em diagonalizar os Hamiltonianos de N -elétrons em uma base de N -funções eletrônicas, e, será brevemente descrito a seguir.

A função de onda para o sistema de N -partículas, escrita de acordo com o hamiltoniano do alvo molecular dentro da aproximação de núcleos fixos, é escrita como:

$$|\Phi_{\text{CI}}\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (\text{G.1})$$

onde o primeiro termo da expansão acima é obtido a partir do cálculo de Hartree-Fock. Os termos seguintes são construídos com base em $|\Phi_0\rangle$, mas agora os orbitais moleculares ocupados são substituídos por orbitais virtuais. Por exemplo, em $|\Phi_a^r\rangle$ temos apenas uma configuração excitada, onde o orbital ocupado χ_a é substituído por um orbital desocupado χ_r , temos então, o que chamamos de uma excitação simples do alvo. No terceiro termo da expansão, $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ dois elétrons que estão nos orbitais χ_a e χ_b , são promovidos para os orbitais virtuais χ_r e χ_s , caracterizando assim, uma excitação dupla. A mesma ideia é aplicada a todos os termos da expansão.

A expansão acima é a função de estado para o CI completo, ou seja, o chamado Full-CI. Essa expansão pode ser truncada, contendo um número limitado de funções. No caso do presente trabalho a expansão é truncada nos termos de excitações simples, e passa a ser chamada de Full-Single CI. Logo, a expansão em (G.1) passa a ser escrita como:

$$|\Phi_{\text{SCI}}\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle \quad (\text{G.2})$$

Pares buraco-partícula

Para encontrar os pares buraco-partícula que são importantes na descrição de um determinado estado excitado de energia, faz-se a diagonalização do Hamiltoniano do alvo. A partir da diagonalização se obtém os coeficientes nos subespaços de spin singlete e tripleto. Esses coeficientes fornecem o peso da contribuição de cada par buraco-partícula para um determinado estado. Escolhe-se um valor de corte para a seleção dos coeficientes e a posição destes é relacionada com o par buraco-partícula, que vão constituir o espaço MOB-SCI.

Tabela G.1: Cálculos Full-Single-CI da energia de excitação para os primeiros estados excitados da molécula de C_4H_4S em (eV), comparando diferentes bases com o resultados da literatura. [115]: cálculo DFT/MRCI; [105]: cálculo CAS-CI; [116]: cálculo MRD-CI; [117]: Experimental; [18]: Experimental; [131]: Experimen (EELS).

Estado	(5s5p2d)	(5s5p1d)	(5s4p2d)	(5s3p2d)	(4s5p2d)	(3s5p2d)	(6s5p3d)	(5s5p3d)	[115]	[105]	[116]	[18]	[131]
1^3B_2	3,08	3,06	3,39	3,46	3,08	3,06	3,07	3,07	3,53	4,51	4,45	3,75	3,74
1^3A_1	4,47	4,52	4,72	4,55	4,47	4,48	4,44	4,44	4,35	5,71	5,03	4,62	4,62
2^3A_1	5,89	5,99	6,51	5,83	5,89	5,95	5,86	5,85	-	-	6,82		
1^1B_2	6,06	6,11	6,15	6,32	6,06	6,06	6,01	6,02	5,54	7,98	6,61		5,61
1^3A_2	6,11	6,22	6,16	5,73	6,11	6,15	6,03	6,02	5,77	7,68	9,82		
2^3A_2	6,37	6,37	6,41	6,38	6,46	6,50	6,10	6,10	5,80	8,44	10,47		
1^1A_2	6,55	6,55	6,61	6,29	6,43	6,69	6,22	6,22	5,88	7,89	5,78		
1^3B_1	6,56	6,57	6,61	6,45	6,56	6,56	6,42	6,42	5,65	7,41	8,42		
2^1A_2	6,65	6,74	6,73	6,58	6,67	6,71	6,57	6,57	6,10	8,52	6,38		
2^1A_1	6,65	6,78	6,81	6,64	6,65	6,71	6,61	6,60	5,39	8,28	6,55		5,43
1^1B_1	6,81	6,82	6,86	6,74	6,82	6,84	6,57	6,57	5,86	-	6,33		

Para a obtenção do espectro do MOB-SCI correspondente a cada cálculo Full-Single CI da tabela G.1, o valor de corte estabelecido para os coeficientes foi de 0,2, ou seja, para que um dado par buraco-partícula fosse escolhido para compor o espaço MOB-SCI, ele teria que contribuir com no mínimo 4% do valor da energia obtida no espectro Full-Single-CI. A seguir, um exemplo de escolha de pares buraco-partícula para um cálculo cujo o objetivo consiste na descrição dos 11 primeiros estados excitados.

Com base no espectro obtido através do Full-Single CI obtém-se um total de 2223 estados. Estes foram organizados, por ordem crescente em energia, e foram selecionados onze estados com acoplamentos de spin singlete e tripleto. Seguindo, avaliou-se a contribuição de cada par buraco-partícula, como descrito acima, e os pares escolhidos foram organizados de acordo com a energia a qual pertencem. Após a obtenção de todos os pares é preciso verificar a simetria a qual pertence o orbital de buraco e o orbital de partícula, para isso utiliza-se uma tabela referente à lista dos orbitais, como em G.2. Na primeira linha da tabela dos orbitais é mostrada a lista dos orbitais do tipo buraco, onde os primeiros seis pertencem a simetria A_1 (em preto), depois os quatro seguintes a simetria B_2 (em verde), outros dois que pertencem a simetria B_1 (em azul) e por fim, o orbital 13 que pertence a simetria A_2 (em vermelho). A partir do orbital 14 estão listados os orbitais de partícula. Estes estão organizados por simetria, por exemplo, do 14 ao 79 todos os orbitais pertencem a simetria A_1 , do 80 ao 138 todos da simetria B_2 , e assim por diante. Tendo as informações sobre a simetria de cada do orbital de buraco e orbital de partícula, é preciso, por fim, obter a simetria global do par escolhido, isto é, o produto da simetria do orbital do buraco com o orbital partícula deve fornecer a simetria do estado ao qual pertence aquele par.

Tabela G.2: Lista de orbitais da molécula de tiofeno. A lista de orbitais de buraco vai de 1 a 13. A lista de orbitais de partícula vai do 14 ao 184. Os orbitais que pertencem a simetria A_1 estão na cor preta, os que pertencem a simetria B_1 estão na cor azul, os da simetria B_2 em verde e, por fim, os da simetria A_2 estão na cor vermelha.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13				
14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	41	43	44	45	46	46
48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64
65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81
82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98
99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115
116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132
133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149
150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166
167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183
184																

Então, utiliza-se a tabela de multiplicação de grupo (tabela G.3) para saber a

simetria global do par em questão. Nessa tabela a linha horizontal corresponde à partícula e a linha vertical corresponde ao buraco.

Tabela G.3: Tabela de multiplicação de grupo, de acordo com o grupo pontual C_{2v} .

$\begin{smallmatrix} P \rightarrow \\ B \downarrow \end{smallmatrix}$	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

Para o exemplo que está em discussão, serão mostrados a seguir os pares buraco-partícula escolhidos, a contribuição de cada par e a percentagem com a qual cada conjunto contribui para a descrição de um determinado estado, e por fim, a análise da simetria global do par escolhido.

$1^3B_2 = 3,08 \text{ eV}$
 coeficientes e par $\left(\frac{\text{BURACO}}{\text{PARTÍCULA}}\right)$:

$$\begin{aligned} -0,2287 \left(\frac{12}{164}\right) \frac{b_1}{a_2} &= b_2 \\ 0,8189 \left(\frac{13}{139}\right) \frac{a_2}{b_1} &= b_2 \\ 0,4415 \left(\frac{13}{140}\right) \frac{a_2}{b_2} &= b_2 \end{aligned}$$

contribuição: 92%

$1^3A_1 = 4,47 \text{ eV}$
 coeficientes e par $\left(\frac{\text{BURACO}}{\text{PARTÍCULA}}\right)$:

$$\begin{aligned} -0,7264 \left(\frac{12}{139}\right) \frac{b_1}{b_1} &= a_1 \\ 0,4427 \left(\frac{12}{140}\right) \frac{b_1}{b_1} &= a_1 \\ 0,4397 \left(\frac{13}{164}\right) \frac{a_2}{a_2} &= a_1 \end{aligned}$$

contribuição: 92%

$$\mathbf{2^3A_1 = 5,89\ eV}$$

coeficientes e par $\left(\frac{\text{BURACO}}{\text{PARTÍCULA}}\right)$:

$$0,3044 \left(\frac{11}{139}\right) \frac{b_1}{b_1} = a_1$$

$$0,4440 \left(\frac{12}{139}\right) \frac{b_1}{b_1} = a_1$$

$$0,2578 \left(\frac{12}{140}\right) \frac{b_1}{b_1} = a_1$$

$$0,7307 \left(\frac{13}{164}\right) \frac{a_2}{a_2} = a_1$$

$$0,2327 \left(\frac{13}{165}\right) \frac{a_2}{a_2} = a_1$$

contribuição: 94%

$$\mathbf{1^1B_2 = 6,06\ eV}$$

coeficientes e par $\left(\frac{\text{BURACO}}{\text{PARTÍCULA}}\right)$:

$$-0,2287 \left(\frac{12}{164}\right) \frac{b_1}{a_2} = b_2$$

$$0,8484 \left(\frac{13}{139}\right) \frac{a_2}{b_1} = b_2$$

$$0,4011 \left(\frac{13}{140}\right) \frac{a_2}{b_1} = b_2$$

contribuição: 93%

$$\mathbf{1^3A_2 = 6,11\ eV}$$

coeficientes e par $\left(\frac{\text{BURACO}}{\text{PARTÍCULA}}\right)$:

$$-0,2007 \left(\frac{11}{80}\right) \frac{b_1}{b_2} a_2$$

$$-0,7615 \left(\frac{12}{80}\right) \frac{b_1}{b_1} a_2$$

$$-0,5625 \left(\frac{12}{81}\right) \frac{b_1}{b_2} a_2$$

contribuição: 94%

$$\mathbf{2^3A_2 = 6,37\ eV}$$

coeficientes e par $\left(\frac{\text{BURACO}}{\text{PARTÍCULA}}\right)$:

$$-0,6973 \left(\frac{13}{14}\right) \frac{a_2}{a_1} = a_2$$

$$0,5554 \left(\frac{13}{15}\right) \frac{a_2}{a_1} = a_2$$

$$-0,2888 \left(\frac{13}{17}\right) \frac{a_2}{a_1} = a_2$$

$$-0,2183 \left(\frac{13}{18}\right) \frac{a_2}{a_1} = a_2$$

contribuição: 93%

$$\mathbf{1^1A_2 = 6,55\ eV}$$

coeficientes e par $\left(\frac{\text{BURACO}}{\text{PARTÍCULA}}\right)$:

$$-0,7346 \left(\frac{13}{14}\right) \frac{a_2}{a_1} = a_2$$

$$0,5222 \left(\frac{13}{15}\right) \frac{b_1}{b_2} = a_2$$

$$0,2905 \left(\frac{13}{17}\right) \frac{a_2}{a_1} = a_2$$

$$-0,2048 \left(\frac{13}{18}\right) \frac{a_2}{a_1} = a_2$$

contribuição: 98%

$$\mathbf{1^3B_1 = 6,56\ eV}$$

coeficientes e par $\left(\frac{\text{BURACO}}{\text{PARTÍCULA}}\right)$:

$$-0,9541 \left(\frac{13}{80} \right) \frac{a_2}{b_2} = b_1$$

$$-0,2173 \left(\frac{13}{81} \right) \frac{a_2}{b_2} = b_1$$

contribuição: 96%

$$\mathbf{2^1A_2} = 6,65 \text{ eV}$$

coeficientes e par $\left(\frac{\text{BURACO}}{\text{PARTÍCULA}} \right)$:

$$-0,8305 \left(\frac{12}{80} \right) \frac{b_2}{b_1} = a_2$$

$$-0,4837 \left(\frac{12}{81} \right) \frac{b_1}{b_2} = a_2$$

contribuição: 92%

$$\mathbf{2^1A_1} = 6,65 \text{ eV}$$

coeficientes e par $\left(\frac{\text{BURACO}}{\text{PARTÍCULA}} \right)$:

$$0,8503 \left(\frac{12}{139} \right) \frac{b_1}{b_1} = a_1$$

$$0,3131 \left(\frac{12}{140} \right) \frac{b_1}{b_1} = a_1$$

$$0,3743 \left(\frac{13}{164} \right) \frac{b_1}{b_1} = a_1$$

contribuição: 96%

$$\mathbf{1^1B_1} = 6,81 \text{ eV}$$

coeficientes e par $\left(\frac{\text{BURACO}}{\text{PARTÍCULA}} \right)$:

$$0,9455 \left(\frac{13}{17} \right) \frac{a_2}{b_2} = b_1$$

contribuição: 89%

Para o caso do exemplo discutido seriam necessários 17 pares buraco-partícula para a descrição dos 11 primeiros estados excitados do tiofeno. É importante ressaltar que um mesmo par pode contribuir para estados diferentes. Os resultados das energias referentes ao MOB-SCI acima são mostrados na tabela G.4. Também são mostrados os resultados do cálculo Full-Single CI e uma comparação com os dados disponíveis na literatura.

Tabela G.4: Cálculos Full-Single-CI (e MOB-SCI) da energia de excitação para os onze primeiros estados excitados da molécula de C_4H_4S em (eV), comparando nossos cálculos com os resultados disponíveis na literatura. [115]: cálculo DFT/MRCI; [105]:cálculo CAS-CI; [116]: cálculo MRD-CI; [117]: experimental; [131]: experimental (EELS).

Estado	Full-Single CI (5s5p2d)	MOB-SCI (5s5p2d)	[115]	[105]	[116]	[117]	[131]
1^3B_2	3,08	3,41	3,53	4,51	4,45	3,75	3,74
1^3A_1	4,47	4,78	4,35	5,71	5,03	4,62	4,62
2^3A_1	5,89	6,22	-	-	6,82		
1^1B_2	6,06	7,24	5,54	7,98	6,61		5,61
1^3A_2	6,11	6,45	5,77	7,68	9,82		
2^3A_2	6,37	6,59	5,80	8,44	10,47		
1^1A_2	6,55	6,65	5,88	7,89	5,78		
1^3B_1	6,56	6,73	5,65	7,41	8,42		
2^1A_2	6,65	6,89	6,10	8,52	6,38		
2^1A_1	6,65	7,15	5,39	8,28	6,55		5,43
1^1B_1	6,81	6,93	5,86	-	6,33		

G.2 Seleção das Estruturas Microssolvatadas

Para a obtenção das estruturas complexas foi aplicado o método de Monte Carlo (MC) implementado em um programa que estuda as propriedades termodinâmicas e estruturais de sistemas em fase líquida, esse programa se chama DICE [132]. O DICE foi desenvolvido pelo professor Sylvio Canuto e pela professora Kaline Coutinho, ambos da Universidade de São Paulo (USP). Esse programa já é bastante consolidado na literatura e vem sendo utilizado em muitos trabalhos que envolvem simulações computacionais de sistemas moleculares.

Nessa seção será discutido como as estruturas dos complexos de tiofeno tratadas nessa tese foram obtidas. Os trabalhos pioneiros no estudo de espalhamento de elétrons por moléculas microssolvatadas foram realizados por Freitas *et al.*, os quais contemplaram as moléculas de formaldeído [28], ácido fórmico [30] e fenol [29]. As estruturas dos complexos utilizadas nos cálculos de espalhamento desses sistemas foram escolhidas de uma forma arbitrária.

Foi desenvolvido pelo Dr. Diego F. Pastega, ao longo do seu doutorado, um protocolo para a seleção de estruturas em ambientes microssolvatados, e maiores detalhes desse protocolo podem ser encontrados na referência [133]. Nesse apêndice serão abordados apenas os pontos principais sobre a obtenção das estruturas dos complexos de tiofeno.

O processo de simulação do tiofeno em meio aquoso até a determinação das seções de choque, consistiu em três etapas centrais. São elas: simulação do líquido, seleção das configurações e cálculos de espalhamento. O tópico sobre a seleção das configurações é constituído de quatro etapas que são (i) seleção das configurações descorrelacionadas (ii) análise da ligação de hidrogênio (iii) análise de cluster e (iv) escolha do complexo representante de cada cluster.

Antes de dar início às simulações é preciso determinar a geometria e os parâmetros do campo de força das moléculas (soluto-solvente), as quais farão parte do sistema de estudo. Para a molécula de água (solvente) empregamos o modelo SCP/E [134] (*simple point charge*). Neste modelo a molécula de água é representada por três sítios localizados nos vértices de um triângulo. O potencial de interação da água, nesse modelo, é descrito pela seguinte equação:

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] - \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{G.3})$$

Para líquidos atômicos, ε e σ podem ser interpretados como a energia de ligação e a distância para energia potencial zero ($U(\sigma) = 0$). Para a molécula de tiofeno utilizamos o campo de força especificado na Ref. [135].

O tiofeno é uma molécula planar que pertence ao grupo pontual C_{2v} . A geometria

utilizada nas simulações foi obtida com o cálculo de otimização de geometria utilizando o método de Hartree-Fock, empregando o uso da base 6-31G* e teoria de perturbação de segunda ordem (MP2) de Møller-Plesent.

As simulações foram realizadas no ensemble das pressões (NPT) nas condições normais de temperatura e pressão ($T = 298,15$ K e $P = 1$ atm). Dentro da caixa de simulação, de arestas de $l = 31,09\text{\AA}$, foram colocadas 1000 moléculas do solvente (água) e uma molécula de soluto (tiofeno), como pode ser observado na figura G.1. As coordenadas cartesianas e os parâmetros utilizados, para as moléculas de tiofeno e água durante as simulações de Monte Carlo, estão listados na tabela G.5

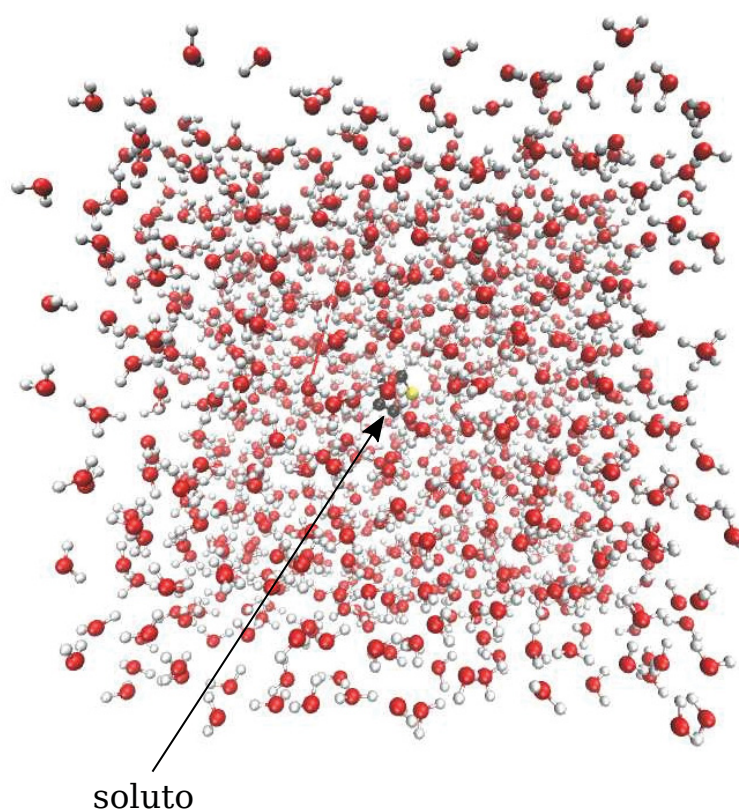


Figura G.1: Caixa cúbica de simulação com arestas de $31,09\text{\AA}$, contendo uma molécula de tiofeno (soluto) e 1000 moléculas de água (solvente) (figura gerada com o programa VMD [136]).

Tabela G.5: Coordenadas cartesianas, parâmetros do campo de força e cargas parciais dos átomos da molécula de tiofeno e da molécula de água, utilizadas nas simulações de MC.

Molécula	Átomo	Coordenadas			Campo de Força		
		$X(\text{\AA})$	$Y(\text{\AA})$	$Z(\text{\AA})$	$\sigma(\text{\AA})$	ϵ (KJ mol ⁻¹)	$q(e)$
Tiofeno	S1	0,000000	0,000000	1,146110	0,0124	0,2500	3,5500
	C2	0,000000	-1,235303	-0,047406	-0,2632	0,0700	3,5500
	C2	0,000000	1,235303	-0,047406	-0,2632	0,0700	3,5500
	H3	0,000000	-2,276843	0,247049	0,2228	0,0300	2,4200
	H3	0,000000	2,276843	0,247049	0,2228	0,0300	2,4200
	C4	0,000000	-0,710029	-1,319487	-0,1152	0,0700	3,5500
	C4	0,000000	0,710029	-1,319487	-0,1152	0,0700	3,5500
	H5	0,000000	-1,323197	-2,214519	0,1493	0,0300	2,4200
	H5	0,000000	1,323197	-2,214519	0,1493	0,0300	2,4200
Água	O1	0,000000	0,000000	0,000000	-0,8200	0,1550	3,1650
	H2	0,577400	0,816500	0,000000	0,4100	0,0000	0,0000
	H2	0,577400	-0,816500	0,000000	0,4100	0,0000	0,0000

A simulação pode ser dividida em dois estágios. O primeiro é chamado de termalização, este é dito como sendo não estacionário. O segundo estágio é conhecido como estágio de equilíbrio, que é um estágio estacionário.

No estágio da termalização foram utilizados um total de $1,5 \times 10^6$ passos de Monte Carlo e no estágio de equilíbrio $7,5 \times 10^6$ passos. Após a etapa da simulação são analisadas as funções radiais de pares e, assim, é possível definir o número de coordenação e as camadas de solvatação e microssolvatação. Apenas as configurações geradas no estágio de equilíbrio são consideradas nos cálculos de propriedades estruturais e termodinâmicas.

Na figura G.2 são mostradas as funções radiais de pares entre o centro de massa da molécula de tiofeno e o centro de massa das moléculas de água (linha pontilhada em preto), entre os átomos de enxofre e os átomos de hidrogênio das moléculas de água (curva segmentada ponto em verde), entre os átomos de hidrogênio do tiofeno e átomos de oxigênio das moléculas de água (linha segmentada em vermelho). A função $G(r)$ fornece a probabilidade de encontrar um par de átomos que se encontra a uma certa distância r .

Nesta figura, ainda, é mostrada a função de mínima distância entre os átomos que compõe o tiofeno e os átomos que compõe as moléculas de água (curva cheia azul). A função adotada no caso da molécula de tiofeno foi a da mínima distância com normalização paralelepipedica (MDDF). Esse tipo de função foi escolhida porque o tiofeno não é esfericamente simétrica e uma $G(r)$ entre centros de massa não revela de forma correta as camadas de solvatação bem como as ligações de hidrogênio entre a molécula de tiofeno e as moléculas de água.

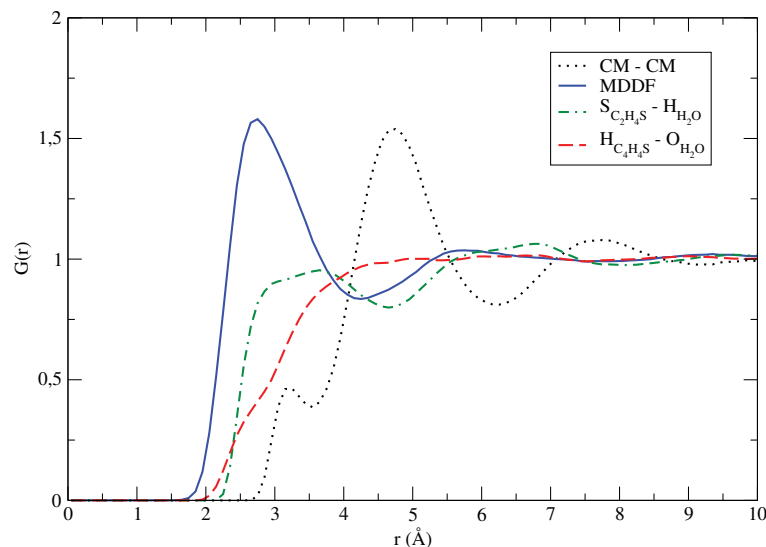
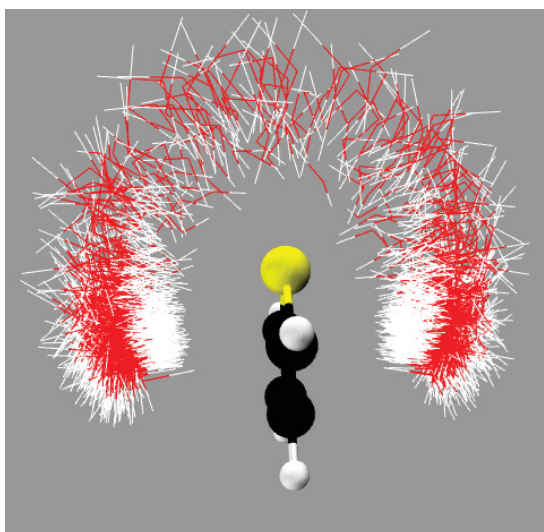
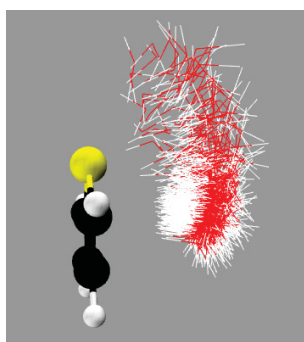


Figura G.2: Função radial de pares e função de distribuição de mínima distância para a molécula de tiofeno em água.

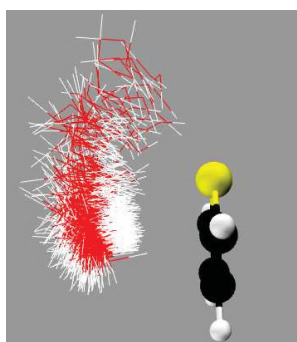
Utilizamos a distribuição $S_{C_4H_4S}-H_{H_2O}$ para definir a distância das ligações de hidrogênio. Para essa distribuição temos um máximo em torno de 3,5 Å e um mínimo em 4,7 Å. O máximo se encontra dentro da primeira camada de solvatação, que é definida pelo primeiro mínimo da MDDF em torno de 4,2 Å. O valor do máximo da distribuição $S_{C_4H_4S}-H_{H_2O}$ em 3,5 Å pode ser um bom critério para definir as ligações de hidrogênio entre o tiofeno e as moléculas de água.

A fim de selecionar as moléculas de água que fazem ligações de hidrogênio com o soluto (água que tem o papel de doadora de prótons), foi definido que a distância máxima entre os átomos de hidrogênio da água e o átomo de enxofre da tiofeno, seja de 3,5 Å, que o ângulo entre esta ligação seja no máximo 35 graus e que a energia mínima entre a água e o tiofeno seja de no mínimo 0,01 kcal/mol.

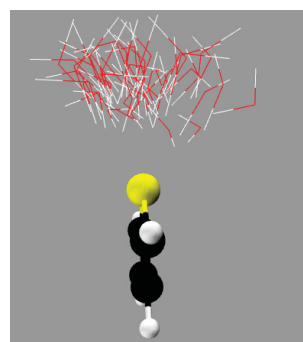
Após essa etapa foram obtidas 1469 configurações, onde apenas uma molécula de água faz ligação de hidrogênio com o enxofre. Como passo seguinte aplica-se o caso da análise de cluster (como explicado na Ref. [133]), para obter informações sobre a quantidade de clusters e o número de configurações pertencentes a cada cluster. Para tal foi utilizado o parâmetro δ com valor de 1,4 Å. O valor do parâmetro δ define se duas configurações são vizinhas. A escolha da configuração representante de cada cluster depende fortemente do valor de δ , uma vez que é escolhida a configuração representante daquele que tem maior número de vizinhos. A figura G.3a mostra as configurações sobrepostas como um todo, e as figuras G.3b, G.3c e G.3d mostram as configurações pertencentes a cada cluster.

(a) cluster-*all* - 1469 configurações

(b) cluster-1



(c) cluster-2



(d) cluster-3

Figura G.3: Três primeiros clusters para $\delta = 1,4 \text{ \AA}$.

A partir de um total de 1469 configurações 714 pertencem ao cluster-1, 660 ao cluster-2 e 95 ao cluster-3. A representante de cada cluster, conforme mostrado na figura G.4, foi utilizada nos cálculos de espalhamento de elétrons e os resultados estão discutidos na seção 5.3 do capítulo 5.

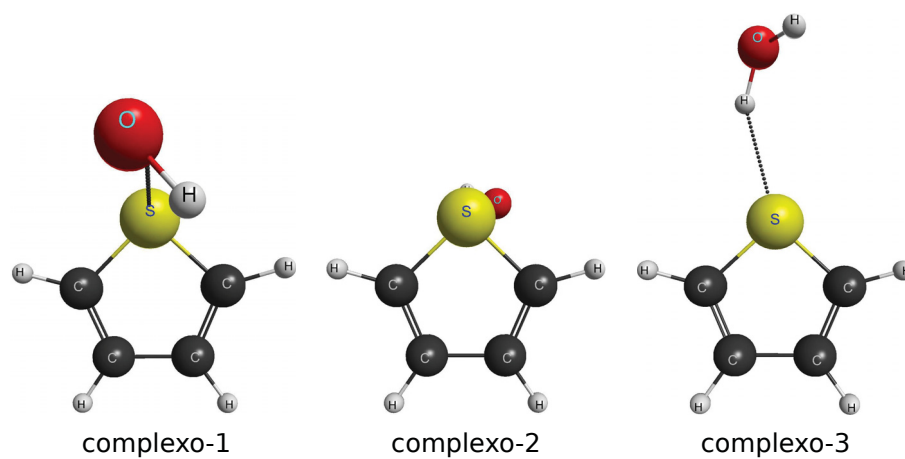


Figura G.4: Estrutura geométrica das configurações representantes dos clusters 1, 2 e 3 utilizadas nos cálculos de espalhamento (geradas com o MacMolPlt [34]).

Espalhamento de Pósitrons por Moléculas de 1,3-Ciclopentadieno, Furano, Pirrol e Tiofeno

Nesse apêndice serão apresentados os resultados obtidos de seções de choque elásticas para o espalhamento de pósitrons pelas moléculas heterocíclicas de 1,3-Ciclopentadieno (C_5H_6). Furano (C_4H_4O), Pirrol (C_4H_5N) e Tiofeno (C_4H_4S). Embora até o presente momento não existam dados de seções de choque para esses sistemas na literatura, o principal objetivo em conduzir o estudo de espalhamento de pósitrons por essas moléculas, vem por causa do interesse acadêmico. Vale à pena ressaltar que, na literatura existem vários trabalhos que envolvem aniquilação e PET (do inglês, *Positron Emission Tomograph*) para os sistemas apresentados nessa seção. Isso mostra a relevância de se ter dados de seções de choque calculadas para esses compostos.

As quatro moléculas apresentam estruturas geométricas bastante semelhantes, como pode ser visto na figura H.1. A única diferença, do ponto de vista geométrico, é o átomo que se encontra na posição 1 do anel. O objetivo é comparar os resultados das seções de choque e ver quais as semelhanças e diferenças que a substituição de um átomo pode trazer a essa grandeza.

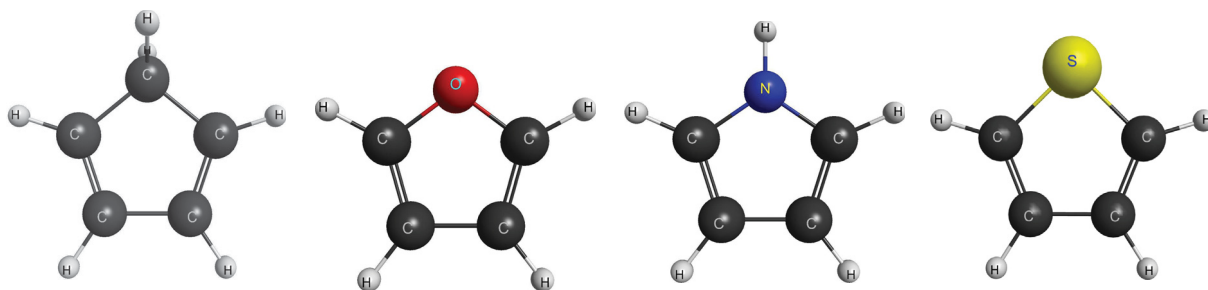


Figura H.1: Estrutura geométrica das moléculas de ciclopentadieno, furano, pirrol e tiofeno (gerada com MacMolPlt [34]).

Para obtenção dos resultados de seções de choque elástica, empregamos o mesmo procedimento de descrição do alvo molecular e processo de espalhamento, para as quatro

moléculas. Os cálculos foram realizados dentro do grupo pontual C_{2v} ¹ com a geometria otimizada, onde empregamos o conjunto de base $DZV++(2d, 1p)$. Para o processo de espalhamento, utilizamos a mesma base dos cálculos de otimização de geometria. Para os cálculos ao nível estático-polarização utilizamos orbitais do tipo MVOs [86] cujo operador de Fock escolhido possui carga +6. Buscamos utilizar a mesma descrição para a inclusão dos efeitos de polarização, das quatro moléculas em questão, e, detalhes dessa escolha encontram-se listados na tabela H.2.

Tabela H.1: Esquema de polarização e número de funções de configurações por simetria, para as moléculas de ciclopentadieno, furano, pirrol e tiofeno, dentro do grupo pontual C_{2v} . Na tabela (noc) se refere ao número de orbitais duplamente ocupados de cada sistema.

Molécula	Buraco (noc)	Partícula	Espalhamento	A_1	A_2	B_1	B_2	Total
C_5H_6	13 (18)	50	68	11969	10213	11815	10364	44361
C_4H_4O	13 (18)	50	68	12078	10099	12022	10150	44349
C_4H_5N	13 (18)	50	68	12105	10080	12000	10170	44355
C_4H_4S	13 (22)	50	68	12165	10020	11941	10232	44358

As quatro moléculas possuem momento de dipolo permanente. Para o ciclopentadieno o valor calculado foi 0,38 D, aproximadamente 10% menor que o valor experimental de 0,42 D [93]. Para o furano o valor calculado foi 0,79 D, que está 20 maior que o experimental de 0,66 D [93]. Para a molécula de pirrol o valor de dipolo calculado foi de 1,92 D e o experimental é 1,84 D [93], ou seja, o valor experimental está 4% abaixo. E por fim, para a molécula de tiofeno o valor de dipolo experimental é 0,55 [93] e o valor calculado está em 0,74 D, ou seja 34% acima do valor experimental. Os momentos de dipolo desses sistemas podem ser considerados baixos, mesmo assim, empregamos o procedimento de Born-closure para corrigir os efeitos de longo alcance. Os ℓ 's empregados na correção estão listados na tabela H.2.

Tabela H.2: Valores de ℓ_{SMC} empregados na inclusão dos efeitos de longo alcance causados pelo momento de dipolo permanente do alvo molecular

	Posição em Energia (eV)			
	C_5H_6	C_4H_4O	C_4H_5N	C_4H_4S
$\ell = 2$	0,5 – 2,4	–	0,5 – 1,9	0,5 – 1,9
$\ell = 3$	2,5 – 4,9	0,5 – 1,9	2,0 – 2,9	2,0 – 2,4
$\ell = 4$	5,0 – 6,9	2,0 – 3,9	3,0 – 5,9	2,5 – 3,9
$\ell = 5$	7,0 – 13	4,0 – 13	6,0 – 8,0	4,0 – 8,0
$\ell = 6$	–	–	8,1 – 13	8,1 – 13

¹ O grupo pontual C_{2v} apresenta quatro representações irredutíveis: A_1 , B_1 , B_2 e A_2 .

A figura H.2 apresenta a comparação das seções de choque integral dos quatro sistemas. No painel esquerdo os resultados das seções de choque estão no nível estático-polarização e no painel direito as ICSs são apresentadas com a correção de Born-closure. Nota-se que, por conta do momento de dipolo ser muito pequeno, a magnitude da seção de choque para as moléculas de ciclopentadieno, furano e tiofeno muda muito pouco com a inclusão dos efeitos devidos ao potencial de longo alcance. Por outro lado, a magnitude da ICS da molécula de pirrol tem uma mudança considerável na magnitude ao incluir a correção de Born-closure. Pode-se observar que as moléculas exibem um comportamento bastante parecido qualitativamente, exceto na ICS da molécula de tiofeno, onde aparece um “ombro” (*shoulder*) na seção de choque a partir de 3 eV, tal comportamento está sendo investigado.

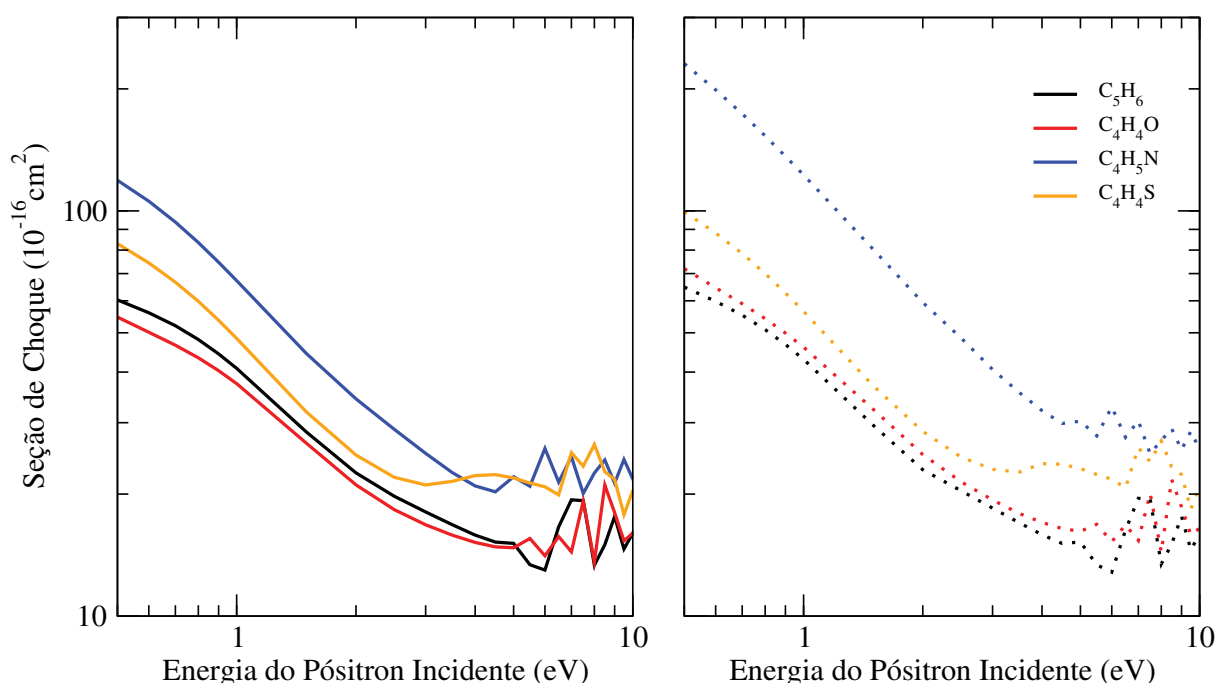


Figura H.2: Seção de choque integral para as moléculas ciclopentadieno, furano, pirrol e tiofeno. O painel da esquerda correspondem as seções de choque dentro da aproximação SP e o painel da esquerda as seções de choque na aproximação SP+Born.

Embora não mostradas em destaque na figura H.2 as energias de abertura do canal de formação de positrônio foram estimadas em 1,77 eV para o ciclopentadieno, 2,08 eV para o furano, 1,41 eV para o pirrol e 2,06 eV para o tiofeno.

Na figura H.3 são apresentadas as seções de choque diferenciais calculadas, nas apresentações SP e SP+Born, para as energias de 1 eV, 2 eV, 3 eV e 4 eV. Os resultados referentes às DCS com a correção devido ao potencial de longo alcance do dipolo são representados pelas linhas pontilhadas. Pode-se notar que a correção é importante a baixos ângulos de espalhamento. Nas energias de 1 eV e 2 eV as DCSs referente as moléculas de tiofeno, furano e ciclopentadieno apresentam um comportamento bastante parecido. Em

particular, na energia de 1 eV, nota-se que o padrão de onda dominante é o da onda- P , associado à onda parcial de $\ell=3$. Em 3 eV e 4 eV a magnitude da DCSs da molécula de tiofeno está um pouco acima das demais, esse comportamento pode ser explicado pelo aumento da inclinação observada na seção de choque integral perto dessas energias. As DCSs referentes a molécula de ciclopentadieno seguem a mesma tendência que as demais, porém parece que o primeiro mínimo está um pouco deslocado para direita.

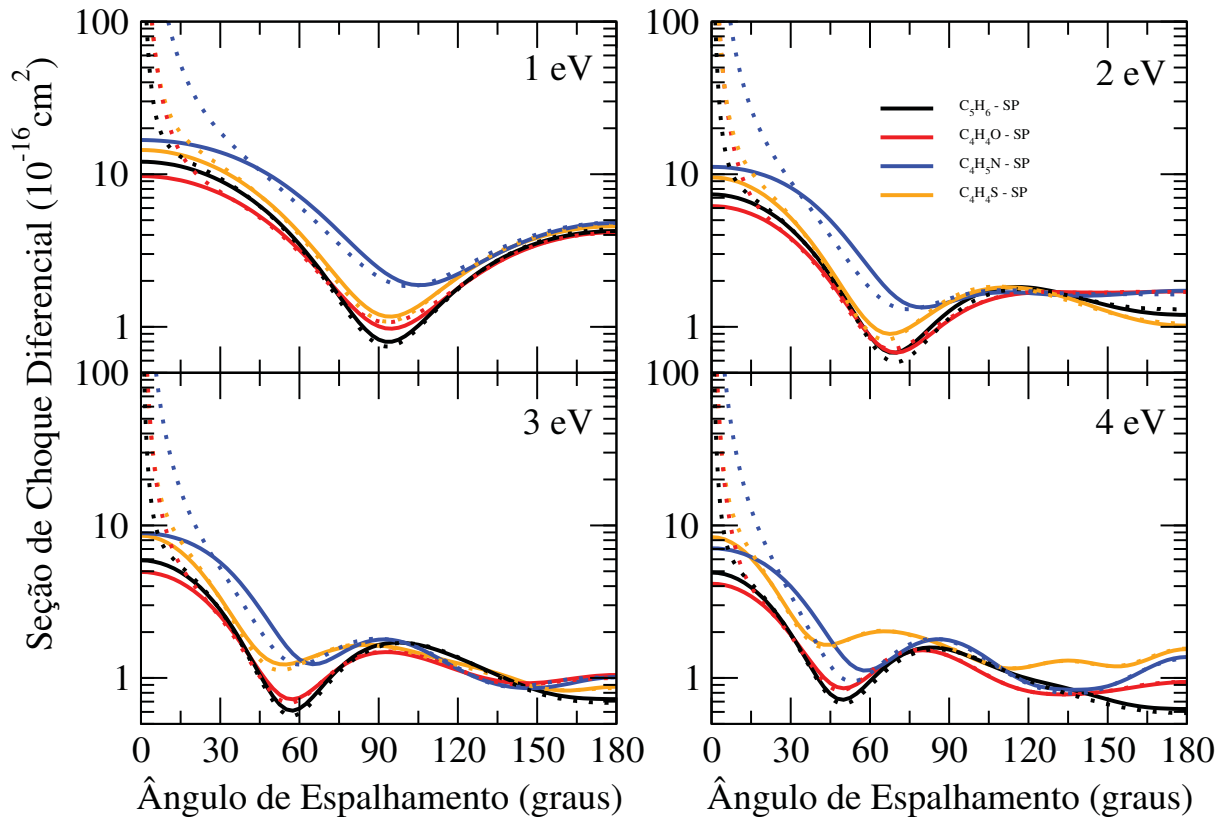


Figura H.3: Seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de pósitrons pelas moléculas ciclopentadieno, furano, pirrol e tiofeno, para as energias de 1 eV, 2 eV, 3 eV e 4 eV. As linhas cheias correspondem as seções de choque calculadas na aproximação SP e as linhas pontilhadas correspondem as seções de choque com a correção de Born-closure.

A figura H.4 traz informações sobre a seção de choque da onda- s e sua respectiva autofase. O *inset* no painel inferior mostra a autofase nas regiões de energias bem próximas de zero. O mínimo que aparece na seção de choque está em posição bastante próximo para as moléculas de ciclopentadieno, furano e tiofeno. Já o mínimo observado na seção de choque para o pirrol se encontra em uma energia mais alta.

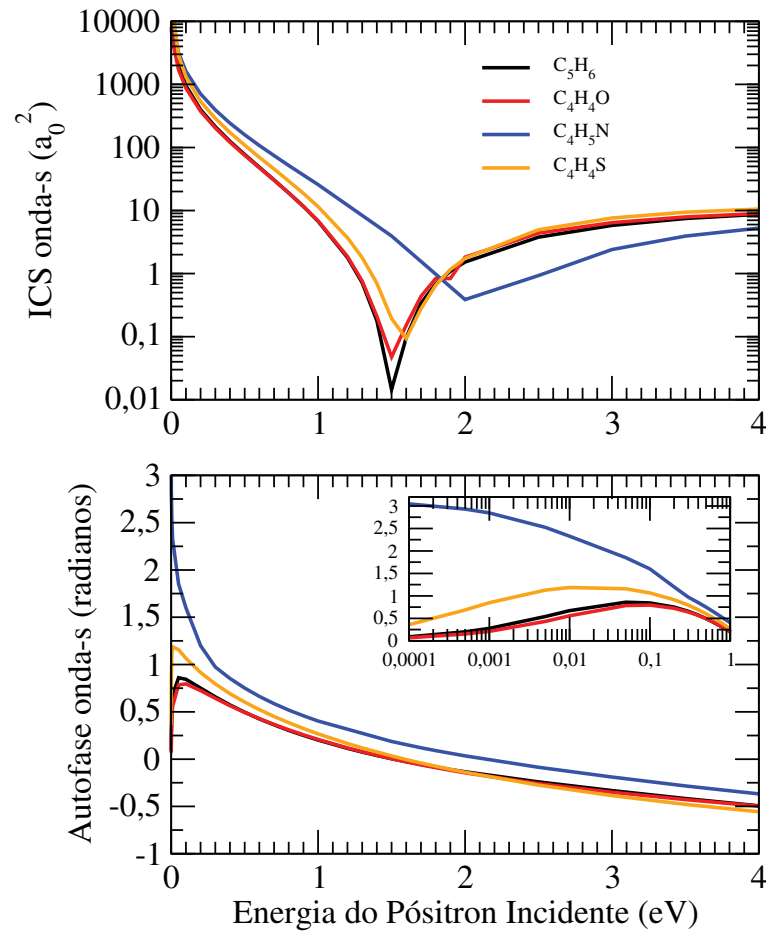


Figura H.4: Seção de choque da onda- s (painel superior) e sua respectiva autofase (painel inferior) para as moléculas de ciclopentadieno, furano, pirrol e tiofeno.

Ao olhar o *inset* da autofase na figura H.4, vemos que a autofase da molécula de pirrol apresenta um comportamento diferente das demais moléculas, na região de baixas energias, ela tende ao valor π . O cálculo do comprimento de espalhamento forneceu um valor de $+35,3 a_0$. Para esse sistema temos um caso de estado ligado por dipolo, pois o comprimento de espalhamento apresenta um caráter positivo e o valor do momento de dipolo permanente da molécula está acima do valor de momento de dipolo crítico, que é de $1,64 D$ [137].